



Casa abierta al tiempo

**Universidad Autónoma Metropolitana**

**Azcapotzalco**

---

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

**“Hidrotalcitas Al/Mg como catalizadores en la síntesis de  
compuestos dicarbonilos”**

**T E S I S**

Para obtener el grado de:

**MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES**

*Presenta:*

**I.Q. Jemima Tamara Vázquez Rodríguez**

209384649

Asesores:

**Dra. Ana M. Maubert Franco**  
Área de Química de Materiales

**Dr. Guillermo E. Negrón Silva**  
Área de Química

Enero, 2018

## AGRADECIMIENTOS

Durante estos años son muchas las personas e instituciones que han participado en este trabajo y a quienes quiero expresar mi gratitud por el apoyo y la confianza que me han prestado de forma desinteresada.

Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana campus Azcapotzalco, institución que me brindó todo el apoyo durante mi estancia.

Así mismo, agradezco al CONACYT por el apoyo brindado para la realización de esta tesis mediante su programa de becas.

A mis asesores de tesis, la Dra. Ana Marisela Maubert Franco y el Dr. Guillermo Negrón Silva, por sus conocimientos invaluable que me brindaron para llevar a cabo esta investigación, y sobre todo su gran paciencia para esperar a que este trabajo pudiera llegar a su fin, a pesar de todos los contratiempos.

Al Dr. José Luis Contreras Larios y a la Dra. Beatriz Zeifert por su apoyo y ayuda en la realización de la caracterización de los materiales sintetizados.

Agradezco a aquellas grandes personas que hacen posible el conocimiento en las aulas de la división de posgrado, los excelentes profesores del programa de maestría. A mis compañeros de la generación, por todos los buenos y malos momentos que viví con ellos.

A mis padres quienes me han heredado el tesoro más valioso que puede dársele a una hija, amor. Quienes sin escatimar esfuerzo alguno han sacrificado gran parte de su vida, que me han formado y educado. Por apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una educación de excelencia en el transcurso de mi vida, por ser un excelente ejemplo de mi vida a seguir.

## ÍNDICE

|  | Página    |
|--|-----------|
| Resumen -----  | <b>5</b>  |
| Abstract -----   | <b>7</b>  |
| 1. Introducción -----  | <b>9</b>  |
| 2. Antecedentes y Estado del Arte -----                                      | <b>10</b> |
| 2.1 Reacciones orgánicas que utilizan hidrotalcitas como catalizador -----   | <b>13</b> |
| 2.1.1 Reacción de adición de Michael -----                                   | <b>14</b> |
| 2.2 Materiales tipo hidrotalcita o hidróxidos dobles laminares (LDH) -----   | <b>17</b> |
| 2.2.1 Descubrimiento de las hidrotalcitas -----                              | <b>17</b> |
| 2.2.2 Propiedades estructurales de las hidrotalcitas -----                   | <b>18</b> |
| 2.2.3 Efecto de la calcinación y rehidratación -----                         | <b>20</b> |
| 2.2.4 Métodos de síntesis de materiales tipo hidrotalcita -----              | <b>23</b> |
| 2.2.4.1 Método de Coprecipitación -----                                      | <b>23</b> |
| 2.2.5 Aplicaciones de los materiales tipo hidrotalcita -----                 | <b>24</b> |
| 3. Justificación -----   | <b>25</b> |
| 4. Objetivos -----   | <b>26</b> |
| 4.1 Objetivo General -----   | <b>26</b> |
| 4.2 Objetivos Específicos -----  | <b>26</b> |
| 5. Desarrollo Experimental -----   | <b>27</b> |
| 5.1 Síntesis de hidrotalcitas -----  | <b>27</b> |
| 5.1.1 Cálculos para la preparación de los compuestos tipo hidrotalcita ----- | <b>27</b> |
| 5.2 Síntesis de compuesto tipo HTs -----                                     | <b>31</b> |
| 5.3 Calcinación de los compuestos HTs -----                                  | <b>33</b> |
| 5.4 Rehidratación de los compuestos tipo hidrotalcita calcinados (HTs) ----- | <b>34</b> |
| 5.5 Síntesis del $\beta$ -nitroestireno -----                                | <b>35</b> |
| 5.6 Síntesis de compuestos dinitrados -----                                  | <b>36</b> |
| 6. Análisis y Discusión de Resultados -----                                  | <b>37</b> |
| 6.1 Absorción Atómica (AA) -----   | <b>37</b> |
| 6.2 Análisis Térmicos -----  | <b>38</b> |
| 6.2.1 Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) -----                              | <b>39</b> |
| 6.2.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD) -----                               | <b>41</b> |
| 6.3 Fisorción de Nitrógeno -----   | <b>43</b> |
| 6.3.1 Hidrotalcitas frescas (HTS) -----                                      | <b>43</b> |
| 6.3.2 Hidrotalcitas calcinadas (HTC) -----                                   | <b>46</b> |
| 6.3.3 Hidrotalcitas rehidratadas (HTR) -----                                 | <b>48</b> |
| 6.4 Difracción de Rayos X -----  | <b>52</b> |
| 6.4.1 Hidrotalcitas frescas (HTS) -----                                      | <b>52</b> |
| 6.4.2 Hidrotalcitas calcinadas (HTC) -----                                   | <b>54</b> |
| 6.4.3 Hidrotalcitas rehidratadas (HTR) -----                                 | <b>56</b> |

|  |    |
|--|----|
| 6.5 Microscopia Electrónica de Barrido .....                               | 59 |
| 6.6 Estudio de la reacción de compuestos nitrados .....                    | 60 |
| 6.6.1 Espectroscopia Infrarroja .....                                      | 63 |
| 6.6.2 Cromatografía de Gases .....   | 65 |
| 6.6.3 Espectrometría de Masas .....  | 66 |
| 7. Conclusiones y Recomendaciones .....                                    | 68 |
| 8. Apéndice PRINCIPIOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS ..... | 69 |
| 8.1 Análisis Térmicos .....  | 69 |
| 8.1.1 Análisis Termogravimétrico (ATG) .....                               | 69 |
| 8.1.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD) .....                             | 69 |
| 8.2 Absorción Atómica (AA) .....   | 70 |
| 8.3 Difracción de Rayos-X (DRX) .....                                      | 71 |
| 8.3.1 Cálculo del tamaño de cristal .....                                  | 72 |
| 8.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) .....                         | 73 |
| 8.4.1 Volumen de excitación primaria .....                                 | 73 |
| 8.4.2 Naturaleza de la interacción .....                                   | 74 |
| 8.4.3 Instrumentación .....  | 75 |
| 8.5 Fisisorción de Nitrógeno .....   | 76 |
| 8.5.1 Descripción cualitativa de un sólido poroso .....                    | 76 |
| 8.5.2 Isotermas de adsorción .....   | 77 |
| 8.5.3 Lazos de histéresis .....  | 79 |
| 8.5.4 Método BET .....   | 80 |
| 8.6 Métodos Cromatográficos .....  | 81 |
| 8.6.1 Cromatografía en placa fina .....                                    | 81 |
| 8.6.1.1 Determinación del R <sub>f</sub> .....                             | 82 |
| 8.6.1.2 Revelado de placas .....   | 83 |
| 8.6.2 Cromatografía de gases (CG) .....                                    | 83 |
| 8.6.2.1 Detector de ionización de llama .....                              | 83 |
| 8.6.2.2 Fase estacionaria .....  | 84 |
| 8.6.2.3 Índice de retención .....  | 84 |
| 8.7 Espectrometría de Masas .....  | 85 |
| 8.8 Espectroscopia Infrarroja (IR) .....                                   | 85 |
| 8.8.1 Espectro infrarrojo .....  | 86 |
| 8.8.2 Bandas características de compuestos orgánicos .....                 | 87 |
| 8.9 Microondas .....   | 88 |
| 8.9.1 La polaridad .....   | 88 |
| 8.9.2 Empleo de irradiación de microondas en síntesis químicas .....       | 89 |
| 8.9.3 Aplicación de las microondas a la química orgánica .....             | 89 |
| 9. Referencias Bibliográficas .....  | 90 |

## Resumen

Los compuestos tipo hidrotalcitas, conocidos también como hidróxidos dobles laminares (LDHs por sus siglas en inglés) han recibido mucha atención por investigadores en las últimas dos décadas, principalmente por sus propiedades y por la variedad de aplicaciones que tienen.

En el presente trabajo se realizó la síntesis de los compuestos tipo hidrotalcita por el método de coprecipitación, en las siguientes relaciones molares: 2, 3 y 4. Se propone estos materiales por ser ampliamente usados como catalizadores básicos en reacciones de transformación y síntesis orgánica, pues esta propiedad se puede modular independientemente de si se usan secas, calcinadas (óxido mixto aluminio-magnesio) o reestructuradas por rehidratación.

Con el fin de utilizar el material con las mejores propiedades y características requeridas para la reacción de Michael, se evaluó cada una de ellas por medio de las siguientes técnicas de caracterización: difracción de rayos-X (DRX), absorción atómica (AA), termogravimetría (ATG, ATD), microscopia electrónica de barrido (MEB) y determinación del área específica mediante la adsorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición. Todo ello con el fin de utilizar la relación más óptima como catalizador en las reacciones de formación de compuestos dinitrados.

De la caracterización de los materiales se observó que el material con la relación  $Mg/Al = 3$  en su forma calcinada fue el que exhibió las mejores características y propiedades para realizar la reacción. Esto debido a que promueve sitios de basicidad de Lewis, que son ideales para promover la reacción hacia el producto principal.

Se realizaron las reacciones de los siguientes compuestos nitrados: nitrometano, nitroetano, 1-nitropropano y 2-nitropropano cada uno de ellos con el compuesto  $\beta$ -nitroestireno con el fin de analizar los mejores rendimientos. Estas reacciones se realizaron por medio de microondas, tomando como referencia de temperatura de operación el punto de ebullición de cada uno de los compuestos nitrados. El mejor rendimiento fue con el nitrometano alcanzando el 71%. En el caso de los otros compuestos nitrados el rendimiento fue menor del 50%, debido a la menor actividad del catalizador para estos compuestos.

También se pudo observar que el método de síntesis tiene una gran influencia en las propiedades del catalizador, pues se obtuvieron mayores rendimientos con el material que exhibió un mejor arreglo y una mayor cristalinidad. Otros factores que mejoraron la actividad del catalizador fueron, un incremento en la temperatura de reacción y una etapa de presecado del catalizador.

Este proyecto es una contribución a la química fina, debido a que se propone la síntesis de productos intermedios nitrados que fácilmente se pueden transformar en compuestos dicarbonilos de alto valor agregado, que se pueden usar como productos de partida para la obtención de una gran variedad de compuestos. También, es una contribución a la química sostenible o química verde ya que los catalizadores del tipo hidrotalcita son amigables para el medio ambiente y son fácilmente recuperables y reutilizables en varios ciclos de reacción.

## Abstract

Hydrotalcite-type compounds, also known as laminar double hydroxides (LDHs), have received a lot of attention from researchers in the last two decades, mainly because of their properties and because of the variety of applications they have.

In the present work, the synthesis of hydrotalcite-type compounds was carried out by the coprecipitation method, in the following molar ratios: 2, 3 and 4. These materials are proposed because they are widely used as basic catalysts in transformation reactions and organic synthesis, because this property can be modulated independently of whether they are used dry, calcined (mixed oxide aluminum-magnesium) or restructured by rehydration.

In order to use the material with the best properties and characteristics required for the Michael reaction, each was evaluated by means of the following characterization techniques: X-ray diffraction (DRX), atomic absorption (AA), thermogravimetry (TGA, DTA), scanning electron microscopy (SEM) and determination of the specific area by adsorbing nitrogen at its boiling temperature. All this in order to use the most optimal ratio as a catalyst in the dinitrate compound formation reactions.

From the characterization of the materials it was observed that the material with the ratio  $Mg / Al = 3$  in its calcined form was the one that exhibited the best characteristics and properties to carry out the reaction. This is because it promotes Lewis basicity sites, which are ideal for promoting the reaction to the main product.

The reactions of the following nitrated compounds were performed: nitromethane, nitroethane, 1-nitropropane and 2-nitropropane each with the compound  $\beta$ -nitrostyrene in order to analyze the best yields. These reactions were carried out by means of microwaves, taking the boiling point of each of the nitrated compounds as reference for operating temperature. The best performance was with nitromethane reaching 71%. In the case of the other nitrated compounds, the yield was less than 50%, due to the lower catalyst activity for these compounds.

It was also observed that the synthesis method has a great influence on the properties of the catalyst, since higher yields were obtained with the material that exhibited a better arrangement and a higher crystallinity. Other factors that improved catalyst activity were an increase in the reaction temperature and a pre-drying step of the catalyst.

This project is a contribution to fine chemistry, because it proposes the synthesis of nitrated intermediates that can easily be transformed into high added value dicarbonyl compounds, which can be used as starting materials to obtain a wide

variety of compounds It is also a contribution to sustainable chemistry or green chemistry since hydrotalcite type catalysts are environmentally friendly and are easily recoverable and reusable in several reaction cycles.



## 1. Introducción

La preparación de compuestos de alto valor añadido en la industria química fina, tales como productos farmacéuticos y agroquímicos, va acompañada con frecuencia con la generación de grandes cantidades de residuos, los cuales pueden llegar a alcanzar una masa entre 25 y 100 veces la del producto que se pretende obtener.<sup>1</sup> Consideraciones económicas y de protección medio ambiental hacen que en la actualidad se conceda gran importancia al desarrollo de procedimientos sintéticos, que permitan disminuir esta producción de residuos. Uno de los aspectos esenciales en la Química Orgánica moderna es el uso de catalizadores selectivos y duraderos, capaces de incrementar la velocidad de reacción, pero sin consumirse en la misma. Las reacciones catalizadas aumentan su selectividad química y su estereo selectividad. En los últimos años los estudios de Química Orgánica han estado dirigidos hacia la formación de compuestos sintéticos. Esto ha sido la base para el desarrollo de diferentes ramas a nivel industrial partiendo de la obtención de variados productos y del estudio de los procesos químicos que los involucran.

La catálisis es la base para lograr los objetivos de la química sustentable, con el fin de lograr que los procesos catalíticos reduzcan el impacto sobre el medio ambiente, por ello la catálisis heterogénea se ve favorecida porque no requiere separación del catalizador de los productos, pues el catalizador se encuentra en una fase distinta a la que se encuentra el producto.

Una reacción heterogénea ocurre en una interface sólido-fluido por lo que es esencial disponer de una amplia superficie con el fin de conseguir un elevado contacto de los reactivos y, por lo tanto, altas velocidades de reacción. Esta área puede proveerse mediante una estructura porosa interna de pequeños poros.

La catálisis heterogénea, en particular, aborda los objetivos de la Química “verde” al facilitar la separación de productos del catalizador, con lo que se elimina la necesidad de la separación a través de la destilación o extracción, por otra parte, se pueden sustituir catalizadores homogéneos por otros que no dañen el medio ambiente. Los catalizadores heterogéneos son sólidos tales como: óxidos, óxidos mixtos, metales de transición, aleaciones; bifuncionales, como metales soportados en gel de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y carbón activado; alumino-silicatos ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , zeolitas); hidrotalcitas, etcétera.

En el presente trabajo se realizará el estudio de la reacción de Michael empleando como catalizadores, sólidos con carácter básico, para ello se ha seleccionado a los hidróxidos dobles laminares o compuestos tipo hidrotalcita, considerados también como arcillas aniónicas.

## 2. Antecedentes Y Estado Del Arte

En los años pasados la investigación sobre la catálisis de las reacciones que implican una transferencia de fase asimétrica basada en estructuras quirales bien definidas ha facilitado que se lleven a cabo varias reacciones de formación de enlaces en condiciones de transferencia suaves. Como las reacciones requieren de un par nucleofílico proquiral (enolatos) junto con cationes quirales, la investigación se ha centrado en el diseño o síntesis de un catalizador que proporcione no solamente estas condiciones químicas, sino que también contemple la solución a otros problemas como el que no se tenga un impacto ambiental reduciendo el uso de solventes peligrosos, que se pueda conseguir fácilmente, que la cantidad utilizada de éste no sea grande y se pueda recuperar, etc. Otros estudios se han efectuado tratando de utilizar algunas de las propiedades especiales de los compuestos como el reconocimiento molecular,<sup>2</sup> propiedad que está relacionada con una fuerte actividad de enlaces de hidrógeno. Unos ejemplos de estos son, la urea y derivados de la misma. También se han usado catalizadores orgánicos,<sup>3</sup> pues estos llegan a tener mayor importancia en la síntesis química, particularmente en la de aquellos catalizadores que promueven la reacción de adición de Michael.

En este sentido se han efectuado varios estudios, uno de ellos es el de Okino y colaboradores,<sup>4</sup> quienes sintetizaron un nuevo catalizador a base de tiourea y un grupo amino sobre una estructura quiral, el cual puede activar una nitro-olefina para proporcionar un aducto de Michael. El catalizador con trifluoruro de carbono en las posiciones 3, 5 del anillo fue el que dio el mejor rendimiento (93%). La reacción transcurrió eficientemente en solventes no polares como el tolueno, pero en solventes polares esta eficiencia bajó considerablemente y en algunos solventes como el MeCN se forman enlaces de hidrógeno que reducen la actividad.

Ooi y colaboradores,<sup>5</sup> utilizaron un catalizador de N-espiro C2 – bromuro de amonio cuaternario con simetría quiral en condiciones de transferencia de fase suaves, el cual posee un di-aril-hidroximetil como un sitio de reconocimiento para los electrófilos proquirales que pueden promover la reacción de adición de Michael del dietil malonato a derivados de la chalcona. Este catalizador con funciones duales mostró una alta enantioselectividad para la reacción de adición de Michael y que también puede acomodar malononitrilo como nucleófilo.

Willis y colaboradores,<sup>2</sup> usaron paladio para convertir haluros de vinilo en las enaminas y enoléteres correspondientes, los cuales se hacen reaccionar con los malonatos de alquilidenos para obtener los productos de adición de Michael. El catalizador se obtiene a partir de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  en tolueno a 80 °C y se obtiene totalmente la enamina correspondiente. El fenil estireno, el metil estireno y el terbutil estireno proporcionan los

aductos de Michael con buen rendimiento. Se mostró que son buenos componentes nucleófilos para las reacciones de adición de Michael.

Palomo y colaboradores<sup>3</sup> diseñaron un catalizador que resuelve algunos de los problemas observados en las reacciones que involucran el uso de cetonas y aldehídos en la reacción de adición de Michael. Particularmente el relacionado con que la carga de catalizador usado no sea grande, también que comercialmente esté disponible y que posea diastereo y enantioselectividad al utilizar aldehídos. El diseño del catalizador implicó omitir el  $\alpha$ -donador de enlaces de hidrógeno para disminuir la reacción autoaldólica e incrementar la reacción de adición de Michael con alta diastereo- y enantioselectividad. El catalizador utilizado fue una trans-4-hidroxiilpropilamida, el cual proporcionó rendimientos de 90%.

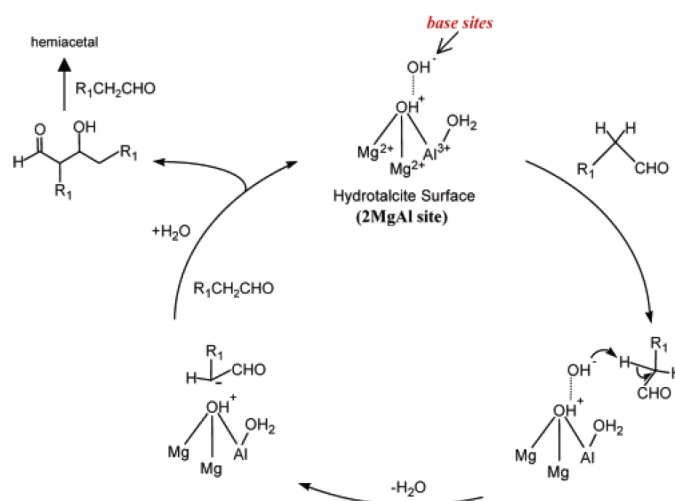
Ding y colaboradores,<sup>6</sup> observaron una significativa aceleración de la velocidad de la reacción de adición de Michael (20 veces más) tras la adición de pequeños ligandos básicos y como solvente agua, al usar un catalizador de metal, sintetizado a partir del ácido trifluorometilsulfónico. El catalizador con iterbio fue el que mejor comportamiento tuvo. Cuando se usó un ligando 1,2 dibásico, que en este caso fue el tetrametiletilendiamino (TMEDA), la velocidad fue significativamente incrementada. Se concluyó después de efectuar algunos experimentos controlados que el catalizador activo era un complejo metal-ligando y no alguna otra especie formada en la mezcla de reacción. También que la reacción catalizada por ácidos de Lewis en agua puede ser mejorada por estos ligandos.

Hara y colaboradores,<sup>7</sup> sintetizaron una apatita de vanadato de calcio, partiendo de una hidroxiapatita en la cual sustituyeron los iones  $\text{PO}_4^{3-}$  por iones  $\text{VO}_4^{3-}$ . Este catalizador resultó activo para las reacciones de formación de enlaces C-C, como la de Michael y las aldólicas y mostró un alto rendimiento, particularmente en la reacción del 2-oxo-ciclopentano ácido carboxílico etil éster con la 2-ciclohexen-1-ona, que usaron como reacción modelo. El uso del vanadio es motivado por sus características, tales como su potencial redox tan versátil, su habilidad única de transferir oxígeno y su alta acidez Lewis. Ellos han usado como medio de reacción el agua, lo cual tiene sus ventajas, pues reduce la contaminación y el costo del proceso. El uso de la apatita lo justifican porque, en esta se puede modificar la composición química, mediante la sustitución isomórfica tanto de los aniones como de los cationes. Sus resultados apoyan la conclusión de que la especie tetraédrica del  $\text{VO}_4$  juega un papel muy importante en la reacción de Michael e incluso esta reacción también procede con diferentes donadores y aceptores.

Ebitani y colaboradores,<sup>8</sup> mencionaron que las hidrotalcitas reconstruidas, catalizan y son capaces de promover las reacciones de adición de Michael. Esto lo hacen

mediante los sitios básicos superficiales que se crean durante la organización de las capas estructurales y mediante la aportación de una superficie bifuncional ácido-base. Ellos discuten el origen y el mecanismo de la catálisis de las hidrotalcitas reconstruidas a partir de la naturaleza, fuerza y cantidad de sitios ácido-base superficiales. Mostraron que el tratamiento de secado de la hidrotalcita y la cantidad de agua tienen una gran influencia en la actividad catalítica. Observaron que el rendimiento disminuyó con el incremento de la cantidad de agua. Explican que es probable que las pequeñas cantidades de agua mantengan los grupos hidroxilo como sitios básicos en la superficie, mientras que los grupos OH fueron adsorbidos débilmente en la superficie y fueron removidos fácilmente como agua durante la evacuación, lo cual resultaría en la formación de especies  $O^{2-}$  como sitios básicos Lewis que son fácilmente envenenados por agua.

Sobre esta base propusieron un mecanismo para la reacción aldólica, Figura 1, el cual se muestra a continuación:



**Figura 1. Mecanismo de la reacción aldólica**

Finalmente concluyeron que la hidrotalcita reconstruida es un eficiente catalizador para la formación de enlaces C-C y que los nitrilos son buenos donadores para este tipo de formación de enlaces.

Ying y colaboradores,<sup>9</sup> desarrollaron un catalizador basado en líquidos iónicos y 1,4-diazobicyclo (2,2,2) octano (DABCO), para la reacción de adición aza-Michael. El DABCO se usó en conjunto con el 3-cloro-1,2-propanodiol para obtener el catalizador, que en condiciones libres de solvente mostró un rendimiento de 95%, lo cual lo hace

muy atractivo en la práctica. Las aminas secundarias resultaron en donadores de Michael eficientes, incluso mejor que las primarias. El mecanismo de la reacción incluye, por un lado, la deprotonización del átomo de hidrógeno de las aminas, incrementando su nucleofilicidad, mediante el par de electrones libres del átomo de N del LI, y por el otro, la interacción de los enlaces de hidrógeno de los grupos hidroxilo de los líquidos iónicos y los grupos carbonilo de las amidas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas, que hace que estas sean más vulnerables al ataque de las aminas. Este mecanismo sugiere que la alcalinidad del catalizador favorece la reacción.

Fernández y colaboradores,<sup>10</sup> estudiaron el uso de etil glioxilato N-tosilhidrazona como sustituto del anión sulfonilo en la reacción de adición conjugada con acetonas  $\alpha$ , $\beta$ -insaturadas y aldehídos para sintetizar sulfonas funcionalizadas. Promovieron la formación de enlaces C-S mediante esta reacción que llamaron reacción de sulfa-Michael, esto en presencia de cantidades catalíticas de una base Brönsted. La reacción procede en un solvente no polar como el tolueno.

Kim y colaboradores,<sup>11</sup> utilizaron un catalizador de cobre para promover la reacción de aminas aromáticas y aza-heterociclos aromáticos con el fin de obtener olefinas  $\alpha$ , $\beta$ -insaturadas. El catalizador lo generan in situ a partir de CuCl, fosfina, sales de imidazolio y KOt-Bu, dando un catalizador altamente eficiente para las reacciones mencionadas. Postulan que se forma un complejo fosfina-cobre-amido, in situ, como especie catalítica. También mencionan que los ligandos donadores de electrones mejoran el ataque nucleofílico de las aminas aromáticas hacia los alquenos deficientes de electrones.

Ueda y colaboradores,<sup>12</sup> estudiaron las reacciones de adición de Michael catalizada por un péptido helicoidal, consideran que los protones amida N(2)-H y N(3)-H en el N extremo del catalizador  $\alpha$ -péptido helicoidal fueron cruciales para la activación de los donadores de Michael, mientras que el N terminal de la amina primaria, activa a los aceptores de Michael a través de la formación de iones intermediarios iminium. Consideran que este tipo de catalizadores peptídicos pueden utilizarse en la transformación de nucleófilos más grandes.

## 2.1 Reacciones orgánicas que utilizan hidrotalcitas como catalizador

En la literatura se ha reportado el uso de hidrotalcitas en varias reacciones, como las que requieren de la catálisis básica, la cual incluye reacciones como la polimerización de óxidos de alquenos, que a manera de ejemplo utilizan, óxido de propileno o  $\beta$ -propiolactona. La condensación aldólica de aldehídos y cetonas reacción en la cual, estos compuestos son condensados a productos diméricos, usando para tal fin,

compuestos como la acetona, la metil-isobutil-cetona, la ciclohexanona, el acetaldehído y el n-butiraldehído, entre otros.

Otras reacciones catalizadas por las hidrotalcitas son la reformación con vapor de hidrocarburos como el metano, butano y nafta, la hidrogenación de nitrobenzeno, la metanación de CO para la producción de gas natural sintético (SNG por sus siglas en inglés) o de metano, la síntesis de metanol y alcoholes de mayor peso molecular que el metanol, la reacción de Fischer-Tropsch para sintetizar hidrocarburos a partir de las mezclas de CO/H<sub>2</sub>, etc.<sup>13</sup>

Una de las reacciones que ha llegado a ser importante para la síntesis de productos valiosos en la química fina es la condensación aldólica de aldehídos y cetonas, particularmente la reacción de adición de Michael, entre otras.

### 2.1.1 Reacción de Michael o adición de Michael

La reacción de Michael ocurre con una variedad de compuestos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, no sólo con cetonas conjugadas. Los aldehídos insaturados, ésteres, tio-ésteres, nitrilos, las amidas y los compuestos nitro pueden actuar como el componente receptor electrofílico en las reacciones de Michael. De manera similar pueden utilizarse una variedad de donadores nucleofílicos diferentes, incluyendo las  $\beta$ -dicetonas, los  $\beta$ -ceto ésteres, ésteres malónicos,  $\beta$ -ceto nitrilos y los compuestos nitro.

En la actualidad, la reacción de Michael de cetonas con nitro-olefinas se ha convertido sin lugar a dudas en un acceso conveniente a  $\gamma$ -nitrocetonas las cuales son importantes bloques para la formación de moléculas de síntesis orgánica.

#### Reacción de Michael

La reacción de Michael o adición de Michael consiste en una adición nucleófila de un carbanión a un compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, Figura 2. Pertenece a la clase más grande de las adiciones conjugadas. Es uno de los métodos más útiles de formación de enlaces C-C en condiciones suaves. Sin embargo, existen muchas variantes asimétricas.<sup>14, 15</sup>

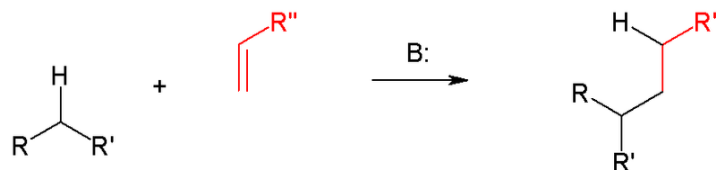
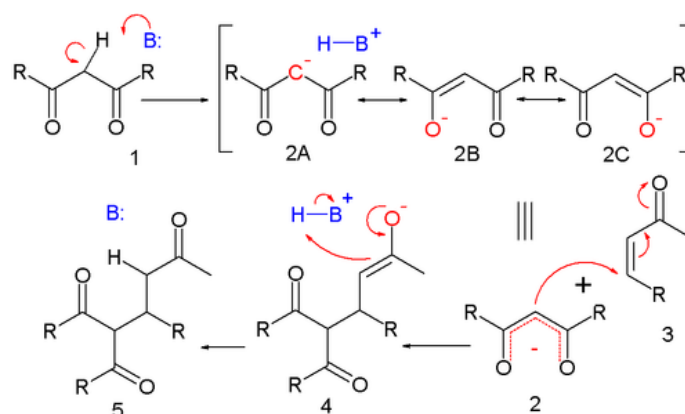


Figura 2. Reacción de Michael (esquema 1)

En este esquema los sustituyentes R y R' en el nucleófilo, son grupos electroaceptores tales como los acilo y ciano convirtiendo al hidrógeno metilénico en ácido, que al reaccionar con la base B: da lugar al carbanión. El sustituyente en el alqueno activado es normalmente una cetona, lo que la convierte en una enona, pero puede ser también un grupo nitro. Tal como fue definida originalmente por Michael,<sup>16</sup> la reacción es una adición de un enolato, de una cetona o aldehído sobre el carbono  $\beta$  de un compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado (el "aceptor" de Michael). Una definición posterior, propuesta por Kohler,<sup>17</sup> es la adición 1,4 de un carbono nucleófilo doblemente estabilizado a un compuesto carbonílico  $\alpha,\beta$ -insaturado. Algunos ejemplos de nucleófilos incluyen a beta-cetoésteres, malonatos y beta-cianoésteres. El producto resultante contiene un patrón altamente útil de dos carbonilos (C=O) en 1,5.



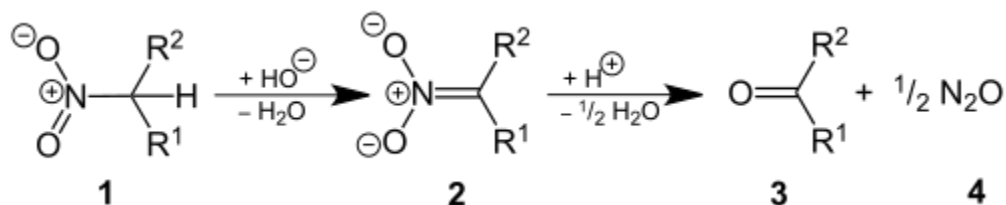
**Figura 3. Mecanismo de reacción (esquema 2)**

La desprotonación de **1** por la base conduce al carbanión **2** estabilizado por sus grupos electroaceptores. Las estructuras **2A** a **2C** son tres estructuras de resonancia que pueden ser dibujadas para esta especie, dos de las cuales son iones enolato. Este nucleófilo reacciona con el alqueno electrofílico **3**, dando **4** en una reacción de adición conjugada. La abstracción del protón de la base protonada (o del solvente) por el enolato conduce al producto **5**, siendo éste el paso final, Figura 3.

La reacción de Nef es una reacción orgánica en la que tiene lugar la transformación de un nitroalcano primario o secundario **1**, a un aldehído o cetona **3** mediante la hidrólisis ácida de su sal de nitronato **2**, liberándose óxido nitroso  $N_2O$ , Figura 4.<sup>18-21</sup>

El nitroalcano **1**, "relativamente ácido" debido al grupo nitro- $NO_2$ , atractor de electrones, se desprotona con bases como el hidróxido o un alcóxido. Para la hidrólisis es habitual el empleo de  $H_2SO_4$  concentrado, y como solvente metanol (MeOH).





**Figura 4. Reacción de Nef**

La reacción fue publicada en 1894 por el químico J. U. Nef,<sup>22</sup> quien trató la sal nitronato de sodio del nitroetano con ácido sulfúrico, obteniendo acetaldehído con un rendimiento del 70%. Sin embargo, la reacción fue llevada a cabo un año antes por Konovalov,<sup>23</sup> quien convirtió empleando ácido sulfúrico, la sal de potasio del 1-fenilnitroetano a acetofenona.

Al ser necesarias condiciones de reacción ácidas fuertes ( $\text{pH} \leq 1$ ), sólo se puede aplicar sobre sustratos sencillos, que soporten un medio tan ácido. En la actualidad, la alternativa de McMurry,<sup>24,25</sup> es mucho más suave, en ella se produce directamente la reducción del nitroalcano primario o secundario empleando  $\text{TiCl}_3$  a imina, que hidroliza a continuación al grupo carbonilo. El mecanismo de la reacción empezando desde el nitronato representado en las estructuras de resonancia **1a** y **1b** es descrito en la Figura 4.

El nitronato es protonado dando lugar al ácido nitrónico **2**, tautómero del nitrocompuesto (la forma aci), que al protonarse forma el intermedio **3**, sobre el que se produce la adición nucleófila de  $\text{H}_2\text{O}$  dando lugar a la especie protonada **4**, que tras perder un protón conduce al intermedio hidroxílico **5**.

A continuación, éste puede evolucionar indistintamente por dos vías, Figura 5. Por la vía **b**, se produce la protonación sobre **5** en el nitrógeno dando el intermediario **6**, que por pérdida de  $\text{HN}(\text{OH})_2$ , etapa lenta, conduce al carbonilo protonado **7**, que se desprotona al producto final carbonílico **8**.

En la vía **a**, la pérdida de agua del nitrógeno hidroxilado en **5** da lugar al intermedio hidroxinitroso **9**, al que se considera el responsable del habitual color azulado intenso de la mezcla de reacción. Durante este tipo de reacciones, cuya protonación del grupo nitroso da la especie **10**, que por pérdida de  $\text{HNO}$ , siendo también una etapa lenta, conduce al intermedio con el carbonilo protonado **7** que, tal como antes, al



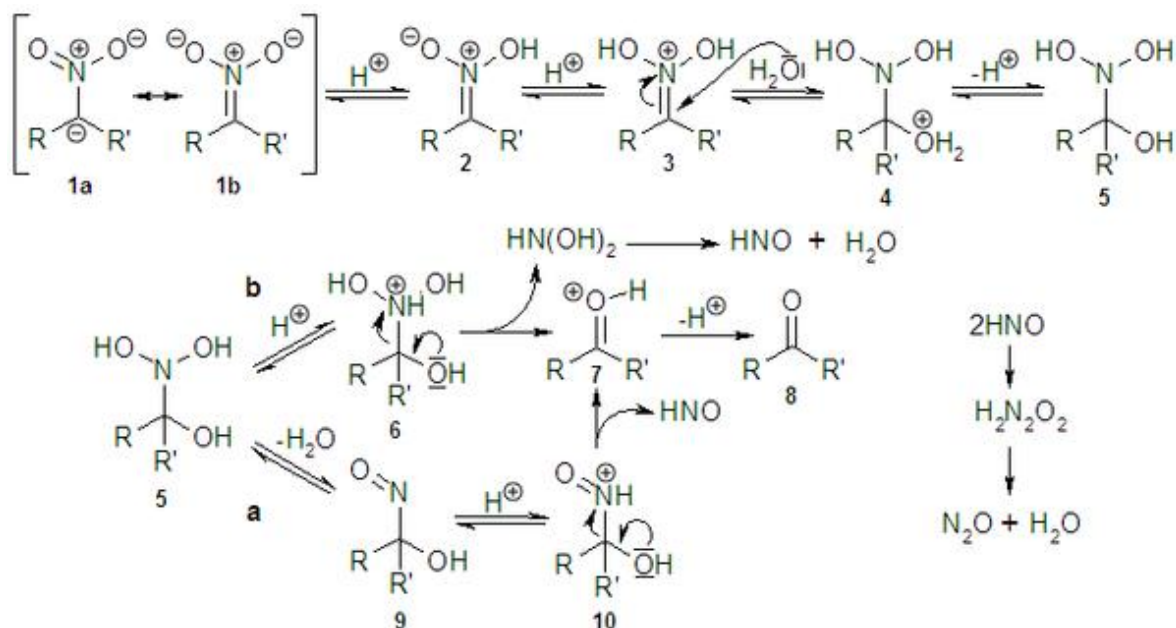


Figura 5. Mecanismo de reacción de McMurry<sup>24, 25</sup>

desprotonarse lleva al producto carbonílico **8**. En términos cinéticos, a la vía **a** le es desfavorable un aumento de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$ , mientras que para la **b** el efecto es el contrario.<sup>26</sup> El  $\text{HNO}$  dimeriza a  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , es la forma natural del ácido hiponitroso, que espontáneamente se descompone a óxido nitroso  $\text{N}_2\text{O}$  y agua. Nótese que la reacción requiere un hidrógeno en el grupo nitro en **a**, por lo que la reacción no funciona con compuestos nitro terciarios.

## 2.2 Materiales tipo hidrotalcita o hidróxidos dobles laminares (LDH)

### 2.2.1 Descubrimiento de las hidrotalcitas

Aunque la hidrotalcita era conocida desde el siglo XIX en Suecia como un mineral que podía ser fácilmente molido, no fue hasta el año de 1970 cuando apareció en Alemania la primera patente donde se hizo referencia a su estructura, obtenida por precipitación, como precursora de catalizadores de hidrogenación.<sup>27</sup> Si bien la hidrotalcita es un hidroxycarbonato de magnesio y aluminio, que se puede encontrar en la naturaleza, también a la par se descubrieron otros hidroxycarbonatos de diferentes elementos, los cuales poseían características similares.

En 1915 se presentó la primera fórmula exacta de la hidrotalcita, en la que se reconocía la importancia de los iones carbonato en estas estructuras. Durante algún

tiempo persistió la opinión de que estos materiales eran mezclas de hidróxidos, pero en 1930 mediante estudios de Rayos-X se reconoció la existencia de dos tipos de hidrotalcitas, una con simetría romboédrica y otra con simetría hexagonal y no fue hasta 1941 que se reconoció la interrelación entre varios minerales y su constitución real.<sup>13</sup>

En 1942 se sintetizaron varios compuestos con estructura tipo hidrotalcita a los cuales se les llamó estructuras de doble hoja y que se esperaba que estuvieran constituidos por una capa de hidróxido de un catión, intercalada con otra capa de un segundo catión; sin embargo, un estudio de rayos-X concluyó que los dos cationes se localizaban en la misma capa y que los iones carbonato y el agua se localizaban en una capa intermedia.<sup>28, 29</sup>

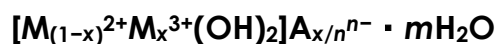
No obstante que desde 1924 ya existían trabajos sobre el efecto catalítico que tenían estos materiales en las reacciones de hidrogenación y otras reacciones como la síntesis de metanol y que, a partir de ahí, en los siguientes años, se hicieron varios estudios sobre la preparación de la hidrotalcita y sus propiedades, fue en 1977 cuando Miyata<sup>30</sup> y colaboradores publicaron varios trabajos refiriéndose a las hidrotalcitas como catalizadores básicos.

A partir de este momento los trabajos sobre las hidrotalcitas y su importancia en la catálisis se incrementaron en el mundo de la ciencia.

### **2.2.2 Propiedades estructurales de las hidrotalcitas**

Los LDHs son materiales sintéticos que forman parte de un grupo de minerales que colectivamente son llamados arcillas aniónicas. Estas arcillas tienen hojas de hidróxido de metal cargadas positivamente entre las cuales están localizados los aniones y algunas moléculas de agua. También son llamados hidróxidos bimetálicos, porque las hojas de hidróxido de metal se encuentran cargadas y contendrán dos metales en diferentes estados de oxidación. Aunque se pueden tener más de dos metales en la estructura, por lo regular se utilizan dos metales para formar la estructura tipo hidrotalcita. Cuando se les identificó por rayos-X, el patrón de difracción fue similar al de la hidrotalcita por lo que también son conocidos como hidrotalcitas o materiales tipo hidrotalcita. Estos materiales se encuentran escasamente en forma natural y los que se han encontrado se les ha llamado con innumerables nombres mineralógicos, aunque genéricamente son de la familia de las arcillas aniónicas.

Estos compuestos con estructura tipo brucita, tienen la siguiente fórmula general:



Dónde:

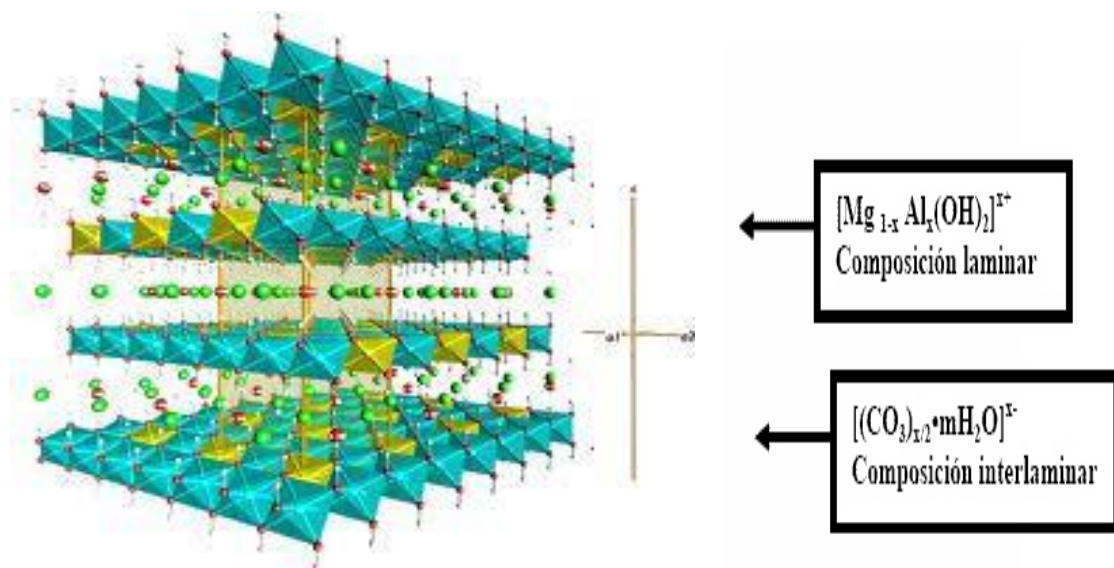
el ion divalente puede ser  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y el trivalente:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . Los aniones de compensación  $A^{n-}$  pueden ser  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , oxo y polyoxo-metalatos,<sup>31</sup> aunque también es posible intercalar una variedad de aniones orgánicos e inorgánicos con distintas funcionalidades.<sup>32</sup> El número de moléculas de agua de hidratación del espacio interlaminar corresponde a la letra  $m$ , la cual puede ser variable. La relación  $x/(1-x)$  puede variar entre 0.17 y 0.33, dependiendo de la combinación de metales  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$ .

El valor de  $x$  representa el grado de sustitución de cationes trivalentes y puede tomar valores en el intervalo  $0.20 \leq x \leq 0.33$ , lo que equivale a una relación molar  $M^{2+}/M^{3+}$  entre 2 y 4.<sup>33-35</sup>

Las propiedades de área específica, carácter básico y cristalinidad son fuertemente influenciadas por la composición y la naturaleza de los aniones y de los cationes.<sup>13</sup>

Como se observa la posibilidad de tener una gran gama de materiales es amplia, pues una variación de la naturaleza de los cationes suministra materiales con propiedades diferentes, y lo mismo pudiera decirse de la variación de la relación  $M^{2+}/M^{3+}$ , de la naturaleza del anión, de la cantidad del agua intersticial o del tamaño y morfología de los cristales formados.

A continuación, se detalla la estructura de los hidróxidos dobles laminares o compuestos tipo hidrotalcita, Figura 6.



**Figura 6. Representación esquemática de la estructura de las Hidrotalcitas**

Las HTs tienen una estructura similar a la de la brucita,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , donde el  $\text{Mg}^{2+}$  se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Dichos octaedros se unen por las orillas formando láminas infinitas, las cuales están apiladas y se mantienen unidas entre sí por puentes de hidrógeno.

Una estructura tipo HT se forma cuando una fracción de los cationes divalentes es reemplazada, isomórficamente, por cationes trivalentes de radio iónico similar al del  $\text{Mg}^{2+}$ , de manera tal que las láminas adquieren una carga positiva.

Dicha carga es compensada por aniones que se sitúan en la región interlaminar, junto con moléculas de agua de hidratación.<sup>13</sup>

Se puede preparar una amplia variedad de compuestos con estructura LDH, por lo que estos se representan por la fórmula general antes mencionada. Los cationes divalentes y trivalentes pertenecen generalmente al tercer y cuarto periodo de la tabla periódica de los elementos. Así,  $\text{M}^{2+}$  puede ser  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , etc.; mientras que  $\text{M}^{3+}$  puede ser  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , etc. Los radios iónicos de los cationes divalentes están en el rango 0.65-0.80 Å, y de los cationes trivalentes entre 0.62-0.69 Å, con la notable excepción del  $\text{Al}^{3+}$ , cuyo radio iónico es de 0.50 Å. Se ha demostrado que también es posible preparar hidrotalcitas ternarias, e incluso cuaternarias en algunos casos; así como, combinaciones monovalente-trivalente (tipo Li-Al) o divalente tetravalente (Co-Ti).<sup>36</sup>

### 2.2.3 Efecto de la calcinación y rehidratación

Generalmente las HTs poseen baja basicidad en comparación con los óxidos mixtos obtenidos por la calcinación de las mismas, esto ha sido comprobado en la utilización como catalizadores en algunas reacciones orgánicas de tipo aldólicas, donde se observa buena actividad catalítica en el punto de descomposición de la estructura que ocurre a una temperatura menor a los 250 °C, esto en comparación, con las mezclas de óxido de magnesio-aluminio y de la espinela Mg-O producto de la calcinación del material a 450 °C y 890 °C respectivamente.

Una hipótesis de este comportamiento es que las moléculas de agua adsorbidas pueden inhibir el acceso a los sitios básicos en la superficie del material, aunque este hecho requiere de una mayor investigación, pues las propiedades básicas también dependen de la composición del material, siendo las de mayor basicidad las compuestas por una relación de Mg/Al.

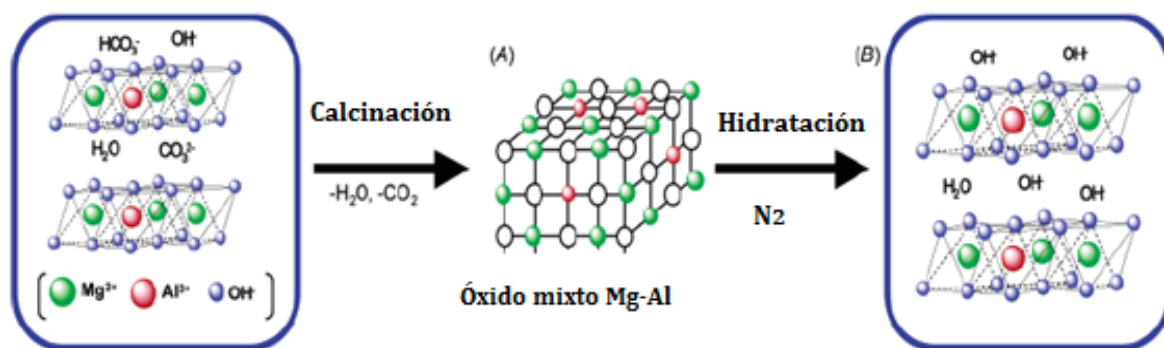
Cuando se colapsa la estructura a consecuencia de la descomposición térmica se pierde cristalinidad en el material, por lo que se obtiene un material amorfo con exceso de cationes divalentes. El análisis de estas fases muestra una retención de la

morfología inicial, lo que sugiere que el dióxido de carbono generado durante la descomposición térmica escapa a través de los poros de la superficie, además de la desaluminización del material. Otro aspecto sobresaliente es que conforme aumenta la temperatura para la formación de óxidos mixtos y/o espinelas, ocurre una disminución considerable del área. A continuación, se enumeran las principales propiedades de estos óxidos mixtos:

- a. Área específica elevada ( $100\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$ ).
- b. Dispersión homogénea de los elementos térmicamente estables, debido a la formación de pequeños cristales metálicos.
- c. Efectos sinérgicos entre los elementos, un ejemplo de ellos son las propiedades básicas que dependen de la composición del material y de la temperatura de calcinación.
- d. Efecto memoria, debido a la capacidad de reconstrucción de su estructura original, por medio de un tratamiento a ciertas condiciones y soluciones poseedoras de especies aniónicas.<sup>37</sup>

Otra propiedad importante de las hidrotalcitas como ya se ha mencionado anteriormente es el efecto memoria, producto de la rehidratación del material, posterior a la calcinación del mismo. La cantidad de agua que se añadirá en el proceso de rehidratación es un parámetro a controlar, importante para una máxima actividad catalítica. Un exceso de agua en el proceso es dañino para la promoción de sitios básicos fuertes, ya que puede provocar reacciones secundarias de tipo poliméricas. Por tal motivo el proceso de rehidratación se lleva a cabo bajo una corriente de  $\text{N}_2$  saturada con agua libre de carbonatos con el fin de evitar el carácter ácido del material durante la rehidratación. La estructura obtenida es tipo meixnerita, ya que los carbonatos son sustituidos por sitios  $\text{OH}^-$  correspondientes a basicidad tipo Brönsted.<sup>38</sup>

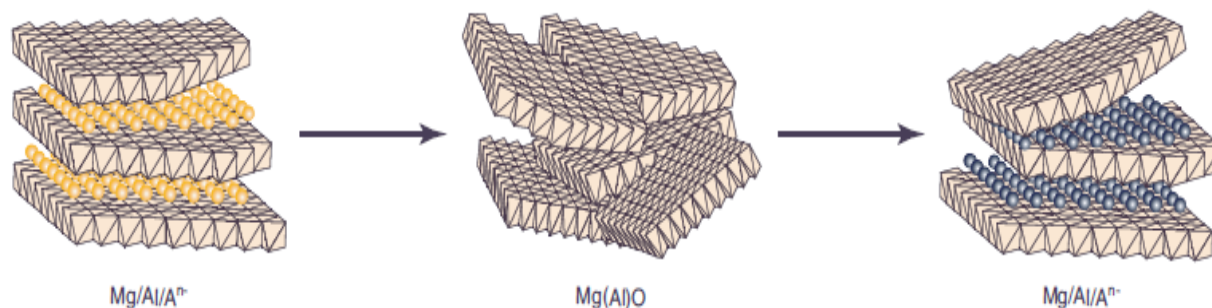
Cuando una HT es calcinado, progresivamente, sufre la pérdida de moléculas de agua fisisorbida después del agua interlamina; posteriormente, ocurre la deshidroxilación de las láminas, y los aniones de compensación de carga son expulsados. La temperatura a la cual ocurrirá cada uno de estos fenómenos dependerá de la composición química del material, Figura 7.



**Figura 7. Efecto de la calcinación y la rehidratación de una Hidrotalcita**

Sin embargo, generalmente a temperaturas mayores a los  $450^\circ\text{C}$ , la estructura laminar se colapsa, y se obtiene una solución sólida del tipo óxido mixto. Los óxidos mixtos obtenidos por calcinación de una HT generalmente presentan áreas específicas elevadas ( $100\text{--}300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), propiedades básicas, dispersión uniforme y térmicamente estable de los componentes y efectos sinérgicos entre los elementos metálicos.<sup>39</sup>

Después que se calcina y se vuelve a hidratar, la hidrotalcita tiene la capacidad de recuperar su estructura original, a esto se le denomina efecto memoria, como se muestra en la Figura 8.



**Figura 8. Efecto memoria durante el proceso de rehidratación**



## **2.2.4 Métodos de síntesis de materiales tipo hidrotalcita**

Los materiales tipo hidrotalcitas pueden prepararse fácilmente en el laboratorio mediante diferentes métodos como son: métodos de coprecipitación, método sal-óxido y método sol-gel. En el presente trabajo la síntesis se llevará a cabo por el método de coprecipitación a baja supersaturación.

A continuación, se mencionan las variantes del método de coprecipitación:

### **2.2.4.1 Método de Coprecipitación**

El método más usual es el de coprecipitación que fue utilizado por primera vez por Feitknecht en 1942.<sup>29</sup> Es un método que consiste en la precipitación de hidróxidos de dos o más cationes metálicos divalentes o trivalentes al mismo tiempo. Para coprecipitar dos o más cationes, es necesario mantener la precipitación en condiciones de sobresaturación. Éstas son controladas por métodos físicos (evaporación) o químicos (variación de pH), etc.

Existen tres formas de llevar a cabo este método para la preparación de este tipo de materiales, los que se presentan de forma resumida a continuación:

#### **a) Método de valoración**

En este método el pH de precipitación es un factor importante para la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita. Por consiguiente, es de gran importancia conocer el intervalo de pH en que se produce la precipitación de cada catión. Usualmente la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita, mediante precipitación se realiza a un pH comprendido entre 8 y 10, ya que prácticamente todos los metales precipitan en forma de hidróxido en este intervalo de pH; a un pH superior se puede producir la redisolución de algunos cationes más ácidos.<sup>40</sup>

#### **b) Método de precipitación a elevada sobresaturación**

La preparación de materiales en condiciones de elevada sobresaturación generalmente conlleva a la formación de precipitados menos cristalinos, ya que se produce una gran cantidad de núcleos durante el proceso de precipitación. En muchos casos se suelen obtener mediante este método materiales prácticamente amorfos. Sin embargo, es importante mencionar que en la primera patente referente a materiales tipo hidrotalcitas como precursores catalíticos, se utilizó este método de elevada sobresaturación para la obtención de catalizadores bimetálicos y multimetálicos.<sup>41</sup>

#### **c) Método de precipitación a baja sobresaturación**

La coprecipitación a baja sobresaturación y a pH constante, es uno de los métodos más frecuentemente usados en la preparación de hidrotalcitas. Las condiciones más comúnmente usadas son las siguientes: un valor de pH comprendido entre 8 y 10, a una temperatura entre 60-80 °C, baja concentración de reactivos y adición lenta de dos disoluciones conteniendo, una las sales metálicas y la otra la base. Una vez obtenido el precipitado, éste se lava con agua abundante y posteriormente se suele efectuar un proceso de envejecimiento mediante un tratamiento hidrotérmico a una temperatura no superior a 120 °C. Con este proceso de baja sobresaturación, normalmente se obtienen materiales más cristalinos que mediante el proceso de alta sobresaturación, ya que en este último la velocidad de formación de núcleos es más rápida que la velocidad de crecimiento de los cristales, obteniéndose con ello una gran cantidad de cristalitos de tamaño muy pequeño.<sup>42</sup>

### **2.2.5 Aplicaciones de los materiales tipo hidrotalcita**

Existe una gran diversidad de posibles aplicaciones de las HTs o LDHs, las cuales se pueden agrupar de manera general de la siguiente manera: en catálisis, en remediación ambiental, en la formación de compósitos polímero-LDH, en fotoquímica, electroquímica, farmacéutica y bioquímica.

Las aplicaciones de los materiales tipo hidrotalcita como catalizadores heterogéneos, se describen en un gran número de publicaciones en diversos campos de la síntesis orgánica.<sup>43-49</sup>

Asimismo, los derivados de la calcinación de las HTs se utilizan a menudo como soportes catalíticos. Debido a la flexibilidad de composiciones (naturaleza y relaciones de cationes) y la buena dispersión de los cationes metálicos, la fuerza básica de los óxidos mixtos puede ajustarse de manera precisa.



### 3. Justificación

Existen varias razones por las que la síntesis de materiales tipo hidrotalcita ha recibido un gran impulso, una es que las bases minerales líquidas usadas como catalizadores son corrosivas y de difícil separación de los productos, mientras que los compuestos tipo HTs son más amigables con el medio ambiente. Además, son económicamente viables y no se necesitan procesos de separación para obtener los productos.

Otra razón es que se requieren materiales con fuerza básica suficiente que promuevan las reacciones como la reacción de adición de Michael, que se caracteriza por promover la formación de enlaces C-C, mediante los cuales se generan productos valiosos para la química fina.

Tanto la naturaleza de los cationes y su relación  $M^{+2}/M^{+3}$  como la posterior rehidratación de los materiales calcinados tienen una relación directa con la cantidad y fuerza de los sitios básicos, que son los responsables de la actividad y selectividad en las reacciones ya mencionadas y en vista de que hay poca investigación sobre el efecto de la rehidratación sobre estos sitios, esta propuesta se ha enfocado hacia la obtención de un mejor entendimiento de este proceso que permita tener una mejor actividad y selectividad, particularmente en la reacción de Michael.

## 4. Objetivos

### 4.1 Objetivo General

Obtener hidrotalcitas Al/Mg, que sean eficientes catalizadores en la preparación de nitro derivados fácilmente transformables en compuestos dicarbonílicos.

### 4.2 Objetivos Específicos

1. Preparar hidrotalcitas Al/Mg frescas (HTS), calcinadas (HTC) y rehidratadas (HTR).
2. Caracterizar las hidrotalcitas usando las técnicas de difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia infrarroja (IR) y fisiorción de nitrógeno, análisis térmico diferencial (ATD), análisis termogravimétrico (ATG) y microscopia electrónica de barrido (MEB).
3. Usar las hidrotalcitas como catalizadores básicos en la obtención de los nitroalcanos **2a**, **2b**, **5a** y **5b**, mediante reacciones tipo Michael de alilvinil cetona **1** y ciclohexenona **4** con nitrometano **a**, nitroetano **b**, en condiciones de reacción clásicas (c.r.c.).
4. Utilizar las hidrotalcitas como catalizadores básicos en la obtención de los nitroalcanos **2a**, **2b**, **5a** y **5b**, a través de reacciones tipo Michael con nitrometano **a** y nitroetano **b** en reacciones asistidas por microondas.
5. Comparar la actividad catalítica de las diferentes hidrotalcitas sintetizadas.
6. Recuperar las hidrotalcitas por filtración o centrifugación.
7. Reactivar y reutilizar las hidrotalcitas en varios ciclos de reacción.
8. Oxidar los compuestos nitrados **2a** y **5a** a los cetoaldehídos **3a** y **6a** y los nitrados **2b** y **5b** a las dicetonas **3b** y **6b**, mediante oxidaciones tipo Nef.
9. Aislar y purificar los productos de reacción por cristalización y/o cromatografía en placa y columna.
10. Identificar los productos de reacción por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y espectrometría de masas.

## 5. Desarrollo Experimental

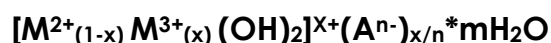
### 5.1 Síntesis De Hidrotalcitas

#### 5.1.1 Cálculos para la preparación de los compuestos tipo hidrotalcita

Se desean preparar 60 gramos de material tipo hidrotalcita (HTs). En el método de síntesis seleccionado, se requiere la preparación de dos soluciones: una solución metálica y una solución de tipo alcalina que debe contener el hidróxido y el carbonato de potasio.

#### A. Preparación de la solución metálica

##### 1. Partimos de la fórmula general de la HTs:



**NOTA:** Para obtener la estructura tipo hidrotalcita el  $Al^{3+}$  o el catión trivalente debe encontrarse la relación Mg/Al en el rango de 0.2 y 0.4.

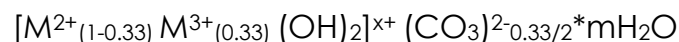
Se parte de la relación Mg/Al que se desee realizar, que en este caso es 2. Se fija la fracción molar del Al de acuerdo a los rangos anteriores.

Fracción Molar propuesta:

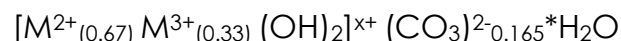
$$X_{Mg} = 0.67 \quad X_{Al} = 0.33$$

**Consideración:** las fracciones propuestas al ser sumadas deben dar como resultado 1 y divididas el valor de la relación Mg/Al, propuesta.

##### 2. Sustituyendo estas fracciones propuestas en la fórmula general



##### 3. Para los cálculos se considera 1 mol de $H_2O$



##### 4. Obtener el peso molecular del compuesto

$$PM = 87.1201 \text{ g/mol}$$

##### 5. Obtener número total de moles

$$NT = \frac{mT}{PMT}$$

Dónde:

$mT$ : gramos de compuesto.

$PMT$ : Peso molecular de la hidrotalcita.

$$N_T = \frac{60 \text{ g}}{87.1201 \text{ g/mol}} = 0.6887 \text{ mol}$$

## 6. Obtener número de moles para cada elemento

### Para Aluminio

$$X_{Al} = \frac{n_{Al}}{N_T}$$

Rearreglando la ecuación y sustituyendo valores:

$$n_{Al} = X_{Al} * N_T$$

$$n_{Al} = (0.33)(0.6887 \text{ mol})$$

$$n_{Al} = \mathbf{0.2272 \text{ mol}}$$

### Para Magnesio

$$X_{Mg} = \frac{n_{Mg}}{N_T}$$

Rearreglando la ecuación y sustituyendo valores:

$$n_{Mg} = X_{Mg} * N_T$$

$$n_{Mg} = (0.67)(0.6887 \text{ mol})$$

$$n_{Mg} = \mathbf{0.4614 \text{ mol}}$$

**Consideración:** la suma de ambos moles debe de dar el valor de los moles totales y divididos ambos términos tiene que mantenerse la relación Mg/Al, propuesta que en este caso es 2.

Dividiendo:

$$\frac{0.08126}{0.03483} = 2.03$$

## 7. Calcular los pesos moleculares de las sales que contienen a los cationes metálicos

**Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O:** 256.41 g/mol

**Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O:** 375.14 g/mol

## 8. Obtener los gramos a pesar de cada sal metálica en base a los moles requeridos

$$M_{Al} = (n_{\text{moles Al}})(PM_{Al})$$

$$M_{Al} = (0.2271)(375.13) = \mathbf{85.2295 \text{ g}}$$

$$M_{Mg} = (n_{\text{moles Mg}})(PM_{Mg})$$

$$M_{Mg} = (0.4614)(256.41) = \mathbf{118.3075 \text{ g}}$$

## 9. Calcular el volumen requerido

$$M = \frac{\text{número moles}}{\text{Volumen de solución}}$$

Rearreglando y calculando se requieren:

$$V = \frac{0.6887 \text{ moles}}{1 \text{ M}} = 0.6887 \text{ L}$$

$$\mathbf{V = 688.7 \text{ ml}}$$

## 10. Calcular el número de moles de agua que contiene cada sal metálica:

$$n \text{ moles H}_2\text{O} = \frac{6}{256.41} = 0.0234 \text{ moles de H}_2\text{O Mg}$$

$$n \text{ moles H}_2\text{O} = \frac{9}{375.13} = 0.0239 \text{ moles de H}_2\text{O Al}$$

$$n_{\text{moles H}_2\text{O}} = 0.0234 + 0.0239$$

$$\mathbf{n_{\text{moles H}_2\text{O}} = 0.0472 \text{ L}}$$

$$\mathbf{n_{\text{moles H}_2\text{O}} = 47.2 \text{ ml}}$$

## 11. Calcular el volumen adicional de agua a partir de los volúmenes obtenido en el punto 9 y 10

$$V_{\text{adicional}} = 688.7 - 47.2 = 641.5 \text{ ml}$$

**Consideración:** este volumen adicional se adicionó a la solución de las sales metálicas, colocando previamente en el matraz de preparación 200 a 250 ml de este volumen de agua destilada.

De manera análoga se realiza el mismo desarrollo para el cálculo de la síntesis de hidrotalcitas de relación Mg/Al 3 y 4.

## B. Preparación de la solución alcalina

Se preparará dos litros de una solución 2M en una relación 2:1 entre  $K_2CO_3$  y KOH.

### 1. Proponer la siguiente relación molar en base a la relación anteriormente propuesta

$$X \text{ molar} = \frac{CO_3}{CO_3 + OH}$$

Obteniendo de la relación

$$X \text{ molar} = \frac{2}{2 + 1} = \frac{2}{3} = 0.666 \text{ moles de } K_2CO_3$$

### 2. En base a los moles del $K_2CO_3$ , calcular los moles del KOH

2 moles de KOH – 0.666 moles de  $K_2CO_3$  = 1.333 moles de KOH

### 3. Calcular el número de moles para dos litros de solución de KOH

$$\begin{array}{rcl} 1.333 \text{ moles de KOH} & \text{-----} & 1L \\ x & \text{-----} & 2L \end{array}$$

$$x = 2.6668 \text{ moles de KOH}$$

### 4. Calcular los gramos necesarios de KOH a partir del número de moles

$$\text{gramos de KOH} = (2.6668 \text{ mol})(56.11 \text{ g/mol})$$

$$\text{gramos de KOH} = \mathbf{149.6341 \text{ g}}$$

### 5. Calcular el número de moles para dos litros de solución de $K_2CO_3$

$$\begin{array}{rcl} 0.666 \text{ moles de } K_2CO_3 & \text{-----} & 1L \\ x & \text{-----} & 2L \end{array}$$

$$x = 1.3332 \text{ moles de } K_2CO_3$$

### 6. Calcular los gramos necesarios de $K_2CO_3$ a partir del número de moles

$$\text{gramos de } K_2CO_3 = (1.3332 \text{ moles})(138.21 \text{ g/mol})$$

$$\text{gramos de } K_2CO_3 = \mathbf{184.2615 \text{ g}}$$

## 7. Realizar el cálculo de pureza para KOH

$$\begin{array}{rcl} 149.6341 \text{ g} & \text{-----} & 100 \% \\ x & \text{-----} & 85 \% \end{array}$$

$$x = 175.0401 \text{ g de KOH}$$

En este caso la solución alcalina puede ser de la misma concentración para la preparación de las HTS de relación Mg/Al = 3 y 4. En los tres casos se consideró obtener 60 gramos del material. Los materiales fueron nombrados HTS2, HTS3 y HTS4, respectivamente.

**Consideraciones generales:** el agua desionizada debe ser hervida previamente y enfriada con el fin de eliminar los carbonatos que pudiera presentar, ya que éstos pudieran insertarse en la estructura de la hidrotalcita.

## 5.2 Síntesis de compuesto tipo HTs

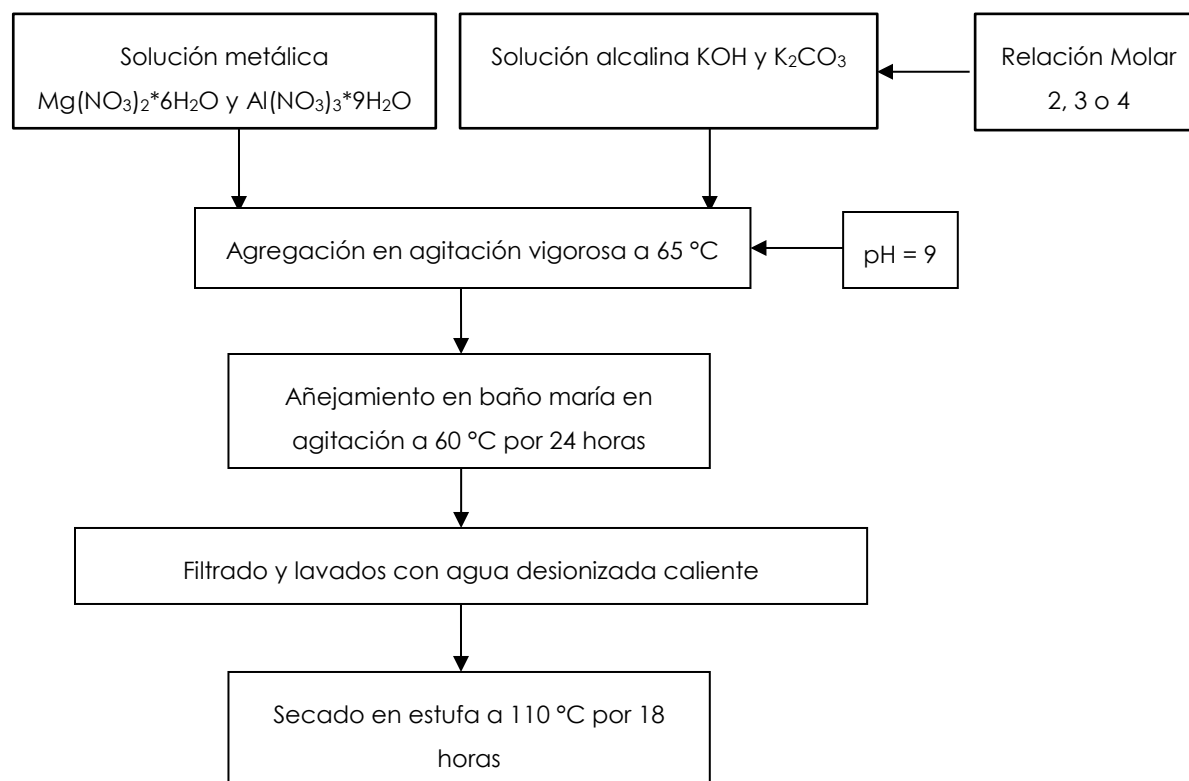
El material tipo hidrotalcita se sintetizó por el método de coprecipitación a baja supersaturación en las siguientes relaciones molares Mg/Al: 2, 3 y 4. Este método es utilizado para la preparación de estos materiales pues son precursores para la formación de espinelas por medio de tratamientos térmicos.<sup>50</sup>

En una bureta se colocó la solución alcalina compuesta por carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) e hidróxido de potasio (KOH) y en un vaso de precipitado se colocó la solución metálica compuesta por nitrato de magnesio hexahidratado ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y nitrato de aluminio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Una vez realizado el paso anterior, la bureta se colocó en un matraz de tres bocas para su posterior agregación. A continuación se explica cómo fue adicionada la solución metálica al matraz de tres bocas.

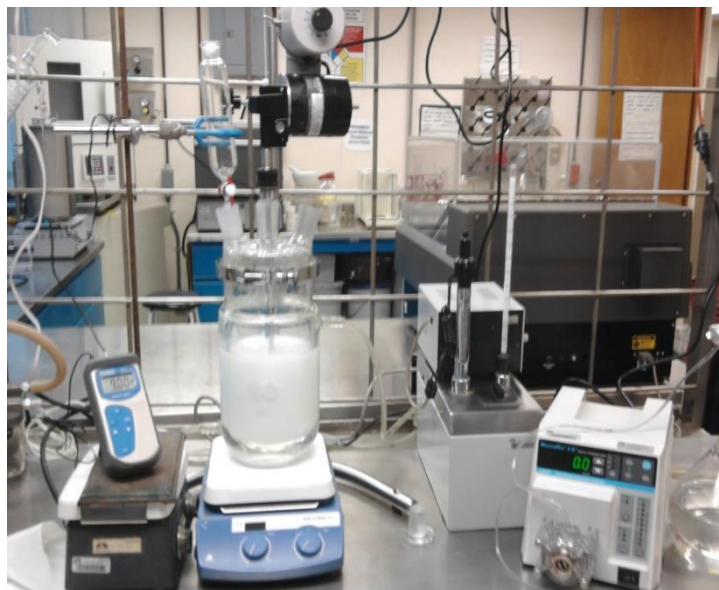
En la boca central del matraz, se colocó un agitador tipo propela con el fin de llevar a cabo una agitación homogénea de la mezcla.<sup>51</sup> La adición de la solución metálica se realizó mediante una bomba de tipo peristáltica con el fin de controlar la velocidad de agregación. En este tipo de materiales es muy importante mantener un valor de pH alrededor de 9, pues para obtener un mejor material se debe encontrar en un medio básico, con el fin de evitar la formación de fases alternas y una mayor cristalinidad en el material. El seguimiento de esta variable se efectuó mediante un potenciómetro. Una vez montado el dispositivo de síntesis, se colocó una cama de agua desionizada en el matraz, de aproximadamente 20 ml, para la adición de la solución metálica y alcalina de manera lenta y de forma simultánea. Teniendo

cuidado de verificar en base a los valores de pH la velocidad de agregación de ambas soluciones. Por tal motivo se llevó a cabo la agregación por goteo y a la temperatura de 65 °C. Una vez terminada la adición de soluciones, la mezcla formada se dejó en agitación por 30 minutos adicionales y enseguida se colocó en un baño María a 60 °C por 24 horas en agitación constante, con el fin de añejar el gel formado. Posteriormente se filtró el gel con la ayuda de una bomba de vacío. Una vez obtenido el gel se lavó varias veces con agua caliente hasta que el pH del agua de lavado fue de 9. El gel fue secado en una estufa a 110 °C por 18 horas. En el diagrama 1, se resumen las etapas de la síntesis de las HTs en base a las diferentes relaciones molares y en la Figura 9 se muestra el montaje del sistema de síntesis.<sup>52</sup>

**Diagrama 1. Síntesis de compuestos tipo hidrotalcitas**







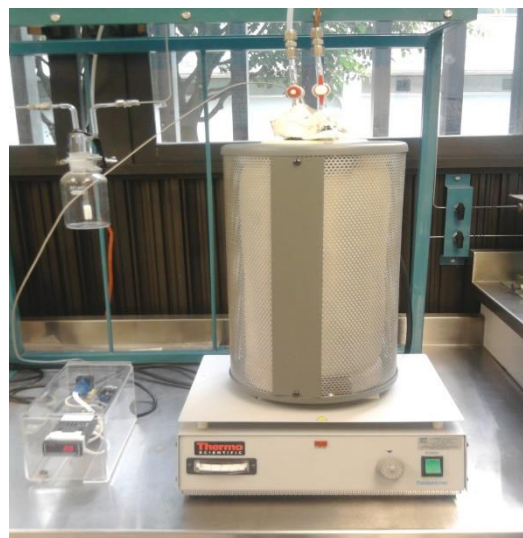
**Figura 9. Montaje del equipo para síntesis de HTS**

### **5.3 Calcinación de los compuestos HTS**

La calcinación del material fresco (HTS) se realizó en un reactor de cuarzo de lecho fijo colocado en un horno de tipo tubular vertical a una velocidad de calentamiento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , controlado mediante un controlador de temperatura electrónico; en una corriente de aire extra seco, partiendo de la temperatura ambiente hasta los  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En esta temperatura se tiene la formación del óxido de magnesio.<sup>52</sup> El proceso de calcinación se llevó a cabo durante 9 horas con 30 minutos. Este proceso se realizó para las tres hidrotalcitas previamente sintetizadas. A continuación, en la Tabla 1, se muestra la rampa de temperatura utilizada.

**Tabla 1. Rampa de temperatura para calcinación**

| Rango de Temperatura           | Tiempo (minutos) |
|--------------------------------|------------------|
| T <sub>ambiente</sub> – 150 °C | 30               |
| 150 °C                         | 10               |
| 150 °C – 300 °C                | 30               |
| 300 °C                         | 10               |
| 300 °C – 450 °C                | 30               |
| 450 °C                         | 10               |
| 450° - 600 °C                  | 30               |
| 600 °C                         | 4 h              |
| 600 °C – T <sub>ambiente</sub> | 3 h              |



**Figura 10. Montaje para calcinación de HTS**

## 5.4 Rehidratación de los compuestos tipo hidrotalcita calcinados (HTC)

La rehidratación se llevó a cabo a una temperatura de 80 °C, en una corriente de vapor de agua; al siguiente tiempo: 1 hora para cada una de las hidrotalcitas previamente calcinadas.<sup>53</sup>

Se colocó 1 gramo de hidrotalcita previamente calcinada dentro de un reactor de cuarzo, éste se conectó a la corriente de vapor de agua proveniente del saturador que contiene agua desionizada. Se consideró importante colocar un baño de arena con el fin de tener una temperatura homogénea en el saturador durante todo el proceso de rehidratación. Por tal motivo, se colocó un reóstato conectado a la parrilla para tener un óptimo control de la temperatura. Se utilizó una corriente de nitrógeno, como gas de arrastre a una velocidad de 60 ml/min. Con el fin de evitar la inserción de impurezas en la estructura del material.<sup>54</sup>



**Figura 11. Montaje del equipo de rehidratación para los materiales HTC**

## **5.5 Síntesis del $\beta$ -nitroestireno**

Se colocaron 6.1 gramos de nitrometano y 5.40 ml (0.1 mol) de benzaldehído en un matraz de tres bocas en agitación e inmerso en un baño de hielo a una temperatura de 10 – 15 °C en agitación durante algunos minutos. Posteriormente, se colocaron 10.1 ml de Benzaldehído (0.1 mol) y 20 ml de metanol, y se dejó en agitación durante 1 o 2 minutos aproximadamente, antes de la adición de la solución de hidróxido de sodio. Esta solución se preparó disolviendo 4.2 g de hidróxido de sodio (0.105 mol) en 5 ml de agua, para posteriormente agregar 15 ml de agua con hielo; ya que es una reacción exotérmica. La solución se añadió a la mezcla por medio de un embudo de adición gota a gota y de manera muy lenta, pues es importante no sobrepasar una temperatura de 15 °C durante esta acción. En esta adición se formó un precipitado blanco opaco, que llegó a ser tan espeso que dificultó la agitación. Debido a lo anterior se agregaron 30 ml de metanol para favorecer la agitación. Una vez terminada la adición se dejó reposar durante 30 minutos dentro del baño de hielo. Para poder aclarar la solución se le agregó agua con hielo picado (70 ml). Posteriormente, se adicionó rápidamente gota a gota, una solución de ácido clorhídrico concentrado (20 ml de ácido en 30 ml de agua), con lo que se fue formando una masa de color amarillo claro. Posteriormente, al sólido formado se le realizaron tres lavados con agua, con la finalidad de eliminar cloruros, hasta que el pH del agua madre fue neutro. El sólido se filtró al vacío y posteriormente se secó lo mejor posible para poder purificarlo. La purificación se realizó colocando el sólido de color amarillo en un vaso de precipitado de 500 ml y se agregaron 30 ml de etanol. Se

disolvió con calor y se dejó que la solución solidificara. Una vez formado el sólido se le agregaron 30 ml de etanol frío y se filtró a vacío.<sup>55</sup> Posteriormente, se utilizó la técnica de cromatografía en placa con el fin de corroborar la pureza del material (en caso de que hubiera impurezas se le realizaría una segunda cristalización). Una vez obtenido el material crudo, se llevó a cabo la purificación mediante una columna cromatográfica en una fase 5:1 (éter de petróleo –acetato de etilo).

## 5.6 Síntesis de compuestos dinitrados

Se colocaron 100 mg del compuesto tipo hidrotalcita y 2 mmol del nitroalcano en agitación con un exceso de 0.4 ml del nitroalcano por 20 minutos con el fin de formar una mezcla homogénea. Una vez terminada la agitación de la mezcla se le agregaron 150 mg de  $\beta$ -nitroestireno (1 mmol) y la mezcla se colocó en un equipo de Microondas con una potencia de 30 W durante 3 horas a una temperatura entre 130 a 140 °C, esta temperatura dependerá del tipo de nitroalcano con el que se realice la reacción. El producto obtenido de color café intenso, se separó posteriormente del catalizador mediante una centrifugación a 2500 rpm durante 10 minutos. Este procedimiento se realiza 5 veces. Una vez obtenido el crudo, se llevó a cabo la purificación mediante una columna cromatográfica en una fase 5:1 (éter de petróleo –acetato de etilo).<sup>56</sup>

## 6. Análisis Y Discusión De Resultados

A continuación, se presentan una serie de hidrotalcitas (HTs) compuestas de magnesio y aluminio con las siguientes relaciones molares: ( $Mg/Al = 2, 3$  y  $4$ ), sintetizadas por el método de coprecipitación a baja saturación, descrito en el capítulo 2, sección 2.2.4.1 de esta tesis. Las HTs sintetizadas se compararon con una muestra comercial de relación  $Mg/Al = 3$ , con características similares. A partir de este capítulo se denominarán las HTs sintetizadas como HTS con su respectivo número relacionado con la relación molar utilizada (HTS 2, HTS 3 Y HTS 4). Para las HTs calcinadas se utilizará la denominación HTC y para las rehidratadas HTR con el número correspondiente a la relación utilizada.

Con el objetivo de comprender la influencia de los diferentes parámetros involucrados en la síntesis de las HTs, las muestras se analizaron inicialmente en forma fresca (recién sintetizada); enseguida, después de un tratamiento térmico de calcinación y finalmente después de una reconstrucción de su estructura por medio de vapor de agua.

Los materiales fueron analizados mediante varias técnicas de caracterización con la finalidad de estudiar su morfología, estructura cristalina, proceso de descomposición térmica, propiedades texturales y básicas, los aniones presentes en la región interlamina, su ambiente de coordinación, su composición química superficial y su estado electrónico.

Los resultados obtenidos en cada una de las técnicas de caracterización se presentan a continuación.

### 6.1 Espectrometría de Absorción Atómica (AA)

Se utilizó un equipo de absorción atómica Marca Perkin Elmer, modelo Analyst 300. Se realizó el análisis de las tres hidrotalcitas con el fin de verificar que la relación  $Mg/Al$  sea la propuesta teóricamente. Al encontrarse las muestras en forma de polvo, fue necesario realizar una digestión ácida colocando 100 mg de muestra en un matraz y aforando a 250 ml con una mezcla de agua y ácido clorhídrico. Este procedimiento se realizó para las tres muestras. Se utilizaron lámparas de cátodo hueco donde el cátodo contenía el metal a identificar, que en este caso fue para magnesio y aluminio.

Se observó que en todos los casos están presentes ambos cationes tanto el magnesio como el aluminio, pero en este caso no se obtuvo la relación teórica calculada. Una razón puede ser que los metales no se insertaron de manera adecuada en la estructura de la hidrotalcita que pudo estar ocupada por carbonatos provenientes del agua desionizada.

**Tabla 2. Resultados obtenidos por AA.**

| <b>Muestra</b> | <b>Relación Mg/Al<br/>teórica</b> | <b>Relación Mg/Al<br/>experimental</b> |
|----------------|-----------------------------------|--|
| <b>HTS 2</b>   | 2                                 | 1.6                                    |
| <b>HTS 3</b>   | 3                                 | 2.8                                    |
| <b>HTS 4</b>   | 4                                 | 3                                      |

## 6.2 Análisis térmicos

Una de las técnicas de caracterización utilizadas en el estudio de los cambios estructurales en los materiales sólidos es el análisis termogravimétrico (ATG) y el análisis térmico diferencial (ATD). Para la realización de estos estudios se utilizó un equipo de Análisis Térmicos Marca Perkin Elmer, Modelo TGA 7. Las muestras fueron analizadas con una rampa de temperatura de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta los 900°C, en una atmosfera de aire. El análisis se realizó en los tres materiales sintetizados (HTS) con diferente relación molar; así como, en el material comercial, con el fin de cuantificar las pérdidas y variaciones de peso, así como los cambios de fase que existen en los materiales. Esta descomposición depende de la naturaleza de los cationes, naturaleza de los aniones interlaminares, y de los carbonatos, por tal motivo, cuando el agua es removida del espacio interlaminar, los carbonatos pudieran introducirse en éstos.<sup>57</sup> Por otro lado, este tipo de materiales tiene el siguiente comportamiento al ser expuesto a un tratamiento térmico, siendo las siguientes dos transiciones las principales:

**a. Bajas temperaturas:** en este intervalo ocurre una pérdida de agua interlaminar sin el colapso de la estructura.

**b. Altas temperaturas:** pérdida de aniones de compensación, así como de grupos hidroxilo de la capa de brucita.<sup>58</sup>

### 6.2.1. Análisis Térmico Gravimétrico (ATG)

En la Figura 12 podemos ver un comportamiento similar en las hidrotalcitas sintetizadas (HTS 2, HTS 3 y HTS 4), existiendo dos pérdidas significativas de peso aproximadamente en los rangos que han sido reportados; estos se encuentran de  $T_{amb} - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  y de  $250\text{ }^{\circ}\text{C} - 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , donde se producen las pérdidas de agua más significativas.

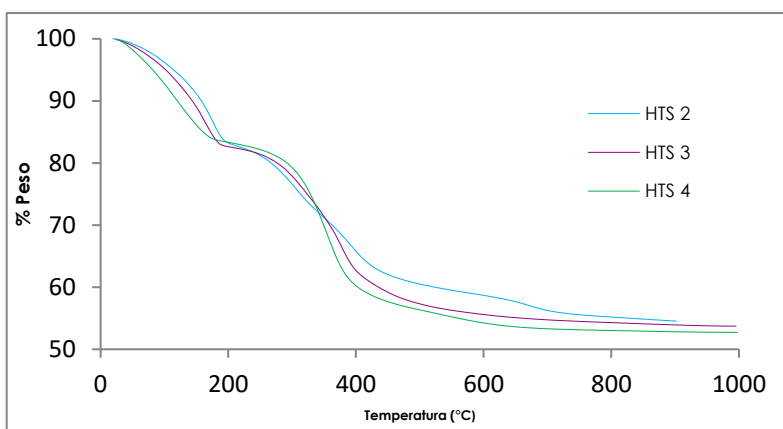
$T_{amb} - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en los dos casos esta pérdida de peso es aproximadamente del 15% en peso, la cual es atribuida a la pérdida de agua que existe entre las láminas, sin destrucción de la estructura laminar, esta etapa se considera reversible.

$250\text{ }^{\circ}\text{C} - 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  aquí ocurre la mayor pérdida de peso que en los dos casos es del 20% aproximadamente, en este punto se produce la pérdida de hidroxilos que existen en las láminas de la brucita; así como, la descomposición de los aniones de compensación que se ubican en el espacio interlaminar, de ahí que, hacia la temperatura más alta de este rango ocurra el colapso de la estructura.

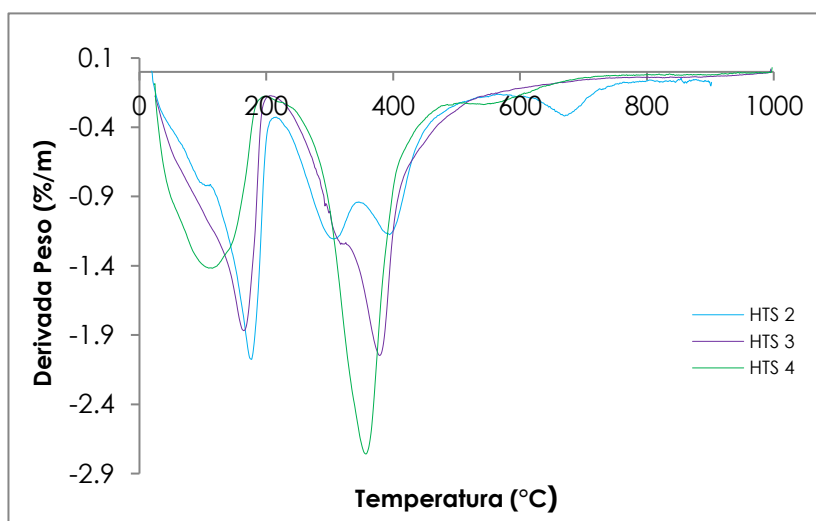
Se puede apreciar que a partir de  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  se mantiene sin pérdidas significativas de peso, que están alrededor del 3%. En esta etapa se descomponen los carbonatos y se da paso al óxido de magnesio.

Cabe destacar que la pérdida total de peso fue aproximadamente en los tres casos del 46% lo cual está dentro de los rangos de pérdida de peso reportados, que van del 38% al 47% en peso.<sup>58</sup>

En la figura 13 se pueden observar las derivadas de la variación del peso con respecto a la temperatura, en donde se pueden ver más claramente las pérdidas de peso en las tres hidrotalcitas sintetizadas. Mostrando un comportamiento similar, independientemente de la variación en la relación molar. De este gráfico se han calculado las variaciones de peso con respecto a la temperatura que se muestran en la Tabla 3.



**Figura 12. Termograma de las muestras HTS 2, HTS 3 y HTS 4**



**Figura 13. Derivadas de la pérdida de peso de las muestras sintetizadas**



**TABLA 3. Comparativo de pérdidas de peso de las hidrotalcitas sintetizadas**

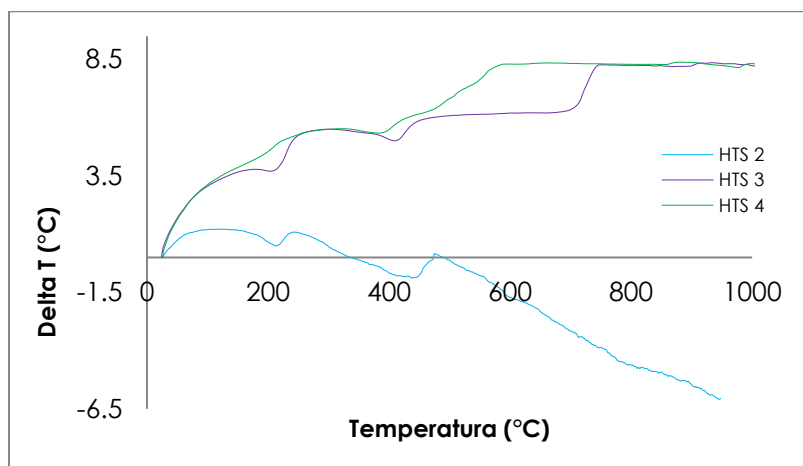
| <b>Muestra</b> | <b>Intervalo Temperatura (°C)</b> | <b>Pérdida Peso (% peso)</b> | <b>Pérdida Total (% peso)</b> |
|----------------|-----------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| <b>HTS 2</b>   | 18.9 - 112.1                      | 4.82                         | 45.47                         |
|                | 112.1 - 215.4                     | 12.51                        |                               |
|                | 215.4 - 344.8                     | 10.95                        |                               |
|                | 344.8 - 569.6                     | 12.52                        |                               |
|                | 569.6 - 770                       | 3.78                         |                               |
| <b>HTS 3</b>   | 24.4 - 205.2                      | 17.46                        | 46.26                         |
|                | 205.2 - 325.1                     | 7.73                         |                               |
|                | 325.1 - 544.9                     | 18.42                        |                               |
|                | 544.9 - 799.8                     | 2.06                         |                               |
| <b>HTS 4</b>   | 23.4 - 200                        | 16.65                        | 47.26                         |
|                | 200 - 500                         | 26.99                        |                               |
|                | 500 - 700                         | 3.04                         |                               |

En la Tabla 3 se muestra la pérdida de peso de las muestras sintetizadas. Para este tipo de materiales en la literatura se ha reportado una pérdida de peso, en promedio de 45%. Como se puede ver, en las muestras se obtuvo una pérdida de peso del 45% al 47% aproximadamente, por lo que tienen una pérdida de peso muy cercana a lo ya reportado en la literatura.<sup>58</sup> En la muestra HTS 4 podemos ver una pérdida significativa de peso en el rango de temperatura de 200 – 500 °C a consecuencia del colapso de la estructura debido a la pérdida del agua interlaminar, teniendo un rango más amplio de temperatura a diferencia de las muestras HTS 2 y 3 en donde esta pérdida ocurre de una manera más gradual en intervalos más pequeños de temperatura.

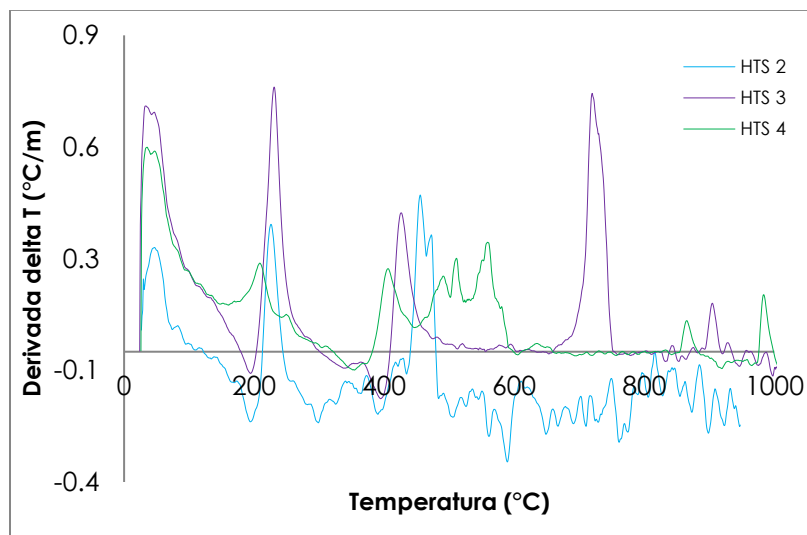
### 6.2.2 Análisis térmico diferencial (ATD)

Mediante esta técnica podemos observar los cambios térmicos endotérmicos o exotérmicos asociados a los diferentes procesos como la deshidroxilación, cambios de fase, etc. Tanto en la figura 14 como en la 15 podemos ver estos cambios. En la figura 14, podemos observar los termogramas del análisis térmico diferencial de las muestras sintetizadas, en las cuales se ven cambios endotérmicos en los rangos de temperatura de 119 – 250 °C y 300 – 500 °C. También se observa un cambio exotérmico en el rango de temperatura de 445 – 800 °C.

En la figura 15 se muestran las derivadas de delta T en función de la temperatura, en la cual es más fácil identificar las temperaturas en las que ocurren los cambios endotérmicos y exotérmicos de las hidrotalcitas sintetizadas. Estos resultados se muestran con más detalle en la Tabla 4.



**Figura 14. Termograma de ATD de las muestras HTS 2. HTS 3 y HTS 4**



**Figura 15. Derivadas del Análisis térmico diferencial**

**Tabla 4. Comparativo de los cambios térmicos de las HTs sintetizadas**

| <b>Muestras<br/>Frescas</b> | <b>Intervalo<br/>Temp<br/>(°C)</b> | <b>Cambio</b> |
|-----------------------------|------------------------------------|---------------|
| <b>HTS 2</b>                | 145 - 245.04                       | Endotérmico   |
|                             | 372.57 - 436.34                    | Endotérmico   |
|                             | 444.60 - 550                       | Exotérmico    |
| <b>HTS 3</b>                | 170 - 250.19                       | Endotérmico   |
|                             | 300 - 500                          | Endotérmico   |
|                             | 700 - 800                          | Exotérmico    |
| <b>HTS 4</b>                | 119.57 - 226.13                    | Endotérmico   |
|                             | 313.43 - 450.8                     | Endotérmico   |
|                             | 472.62 - 599.72                    | Exotérmico    |

## 6.3 Fisisorción De Nitrógeno

### Análisis Textural

Se sometió a todas las muestras a un pretratamiento de desgasificación a 200 °C por 15 h, con el fin de eliminar todo lo que puede estar físicamente adsorbido y de esta manera preparar la superficie para la adsorción del gas nitrógeno. El análisis de las muestras se realizó a la temperatura de nitrógeno líquido (-196 °C) en un equipo de adsorción marca Micromeritics, modelo ASAP2405.

#### 6.3.1 Hidrotalcitas frescas (HTS)

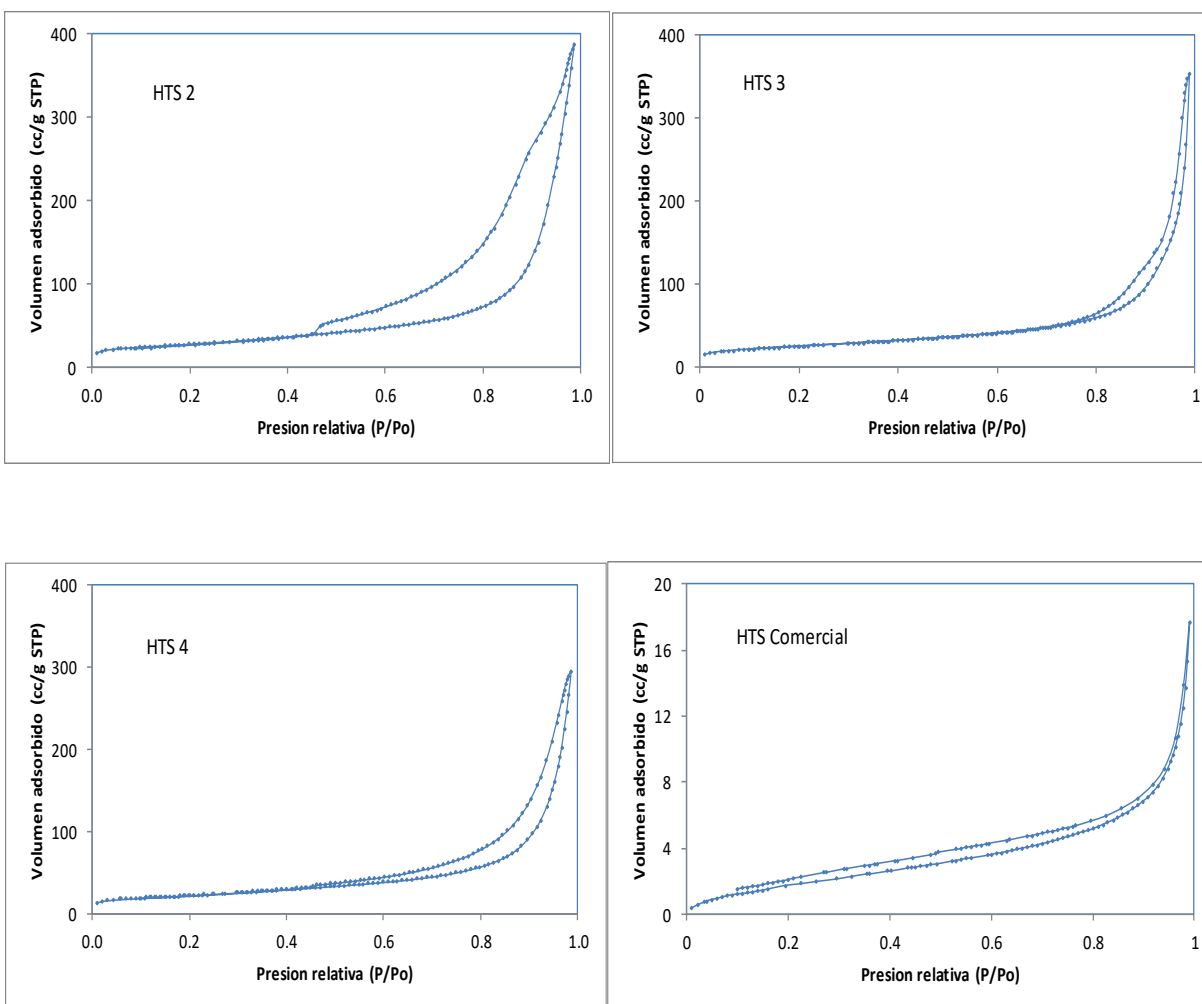
En la Tabla 5 se muestran los valores para las áreas específicas, el volumen total de poro y el diámetro promedio de poro de las muestras sintetizadas a diferente relación molar de Mg/Al, las cuales se han denominado como HTS 2, HTS 3 y HTS 4, en base a la relación Mg/Al de 2, 3 y 4 respectivamente. Podemos observar que la hidrotalcita HTS 2 exhibe el área más grande 96 m<sup>2</sup>/g, en comparación con las otras dos por lo tanto la HTS 3 como la HTS 4 manifiestan áreas inferiores, las cuales disminuyen de acuerdo a como aumenta la relación Mg/Al. Es muy evidente que la HTS comercial

tiene un área específica de 7.38 m<sup>2</sup>/g, siendo muy baja comparada con las HTS sintetizadas.

El volumen total de poro para las muestras sintetizadas varía de 0.59 a 0.45 cm<sup>3</sup>/g a medida que aumenta la relación Mg/Al, siendo muy notorio el volumen total de poro tan pequeño que manifiesta la HTS Comercial, que es del orden de 0.027 cm<sup>3</sup>/g. El tamaño promedio de poro es muy similar en las muestras sintetizadas, solo disminuyendo para la comercial.

**Tabla 5. Valores de las propiedades texturales de las Hidrotalcitas Sintetizadas y Comercial**

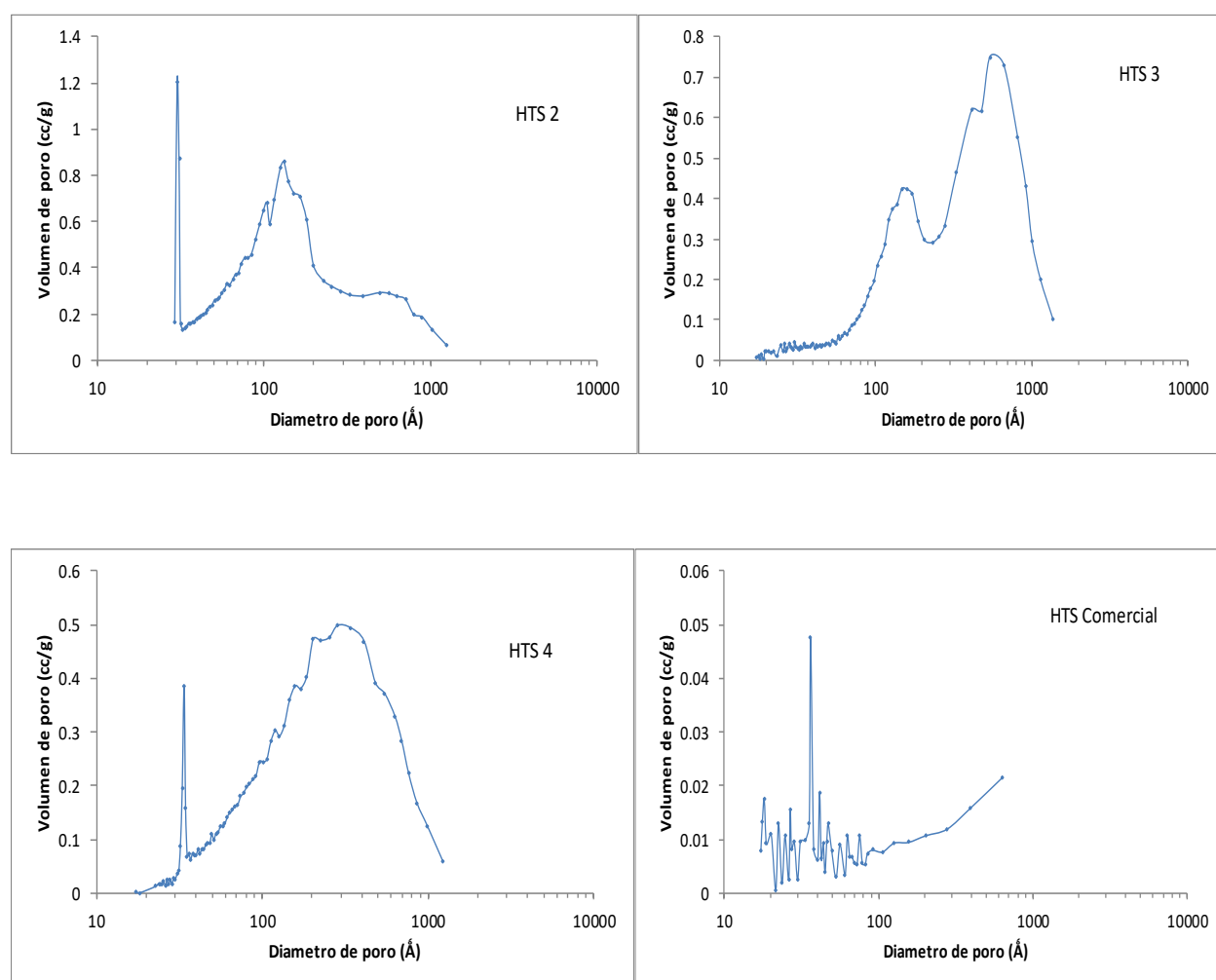
| Muestras Frescas<br>(Tf=200°C) | Área Específica<br>(m <sup>2</sup> /g) | Volumen Total de<br>Poro<br>(cm <sup>3</sup> /g) | Diámetro Promedio<br>de Poro<br>(nm) |
|--------------------------------|--|--|--------------------------------------|
| HTS 2                          | 96.18                                  | 0.59   | 24.86                                |
| HTS 3                          | 87.76                                  | 0.54   | 24.95                                |
| HTS 4                          | 78.21                                  | 0.45   | 23.32                                |
| HTS Comercial                  | 7.38                                   | 0.03   | 14.75                                |



**Figura 16. Isothermas de Adsorción de las muestras HTS Sintetizadas y Comercial**

En la figura 16 se muestran las isotermas de adsorción – desorción de los cuatro materiales, los tres sintetizados y el comercial y en todos los casos se observan isotermas del tipo IV, característico de materiales mesoporosos. La muestra HTS 2 muestra una histéresis más pronunciada que las demás, lo cual está relacionado con una estructura porosa diferente a las otras.

En la figura 17 podemos observar la distribución de tamaños de poro para las muestras HTS 2, 3, 4 y la comercial y es más evidente que las muestras sintetizadas poseen una porosidad bimodal, mientras que la comercial muestra un sistema poroso cercano a los 4 nm, manifestando una porción de microporos. Es interesante notar que tanto la muestra HTS y HTS 4 muestran un sistema poroso muy similar en la región de los 3 nm, aunque el segundo sistema poroso que ambas manifiestan difiere en la región donde se manifiestan, pues mientras la muestra HTS 2 lo exhibe en los 10 y 20 nm, la muestra HTS4 lo hace entre los 20 y 50 nm. La muestra HTS 3 exhibe también una distribución de poro bimodal, solo que los sistemas porosos se muestran, el primero entre 10 y 20 nm y el segundo entre los 50 y 90 nm.



**Figura 17. Distribución de Tamaño de Poro de las muestras HTS Sintetizadas y Comercial**

### 6.3.2 Hidrotalcitas calcinadas (HTC)

En general, cuando las muestras fueron calcinadas, todas ellas incrementaron su área específica en un 200% aproximadamente. En la tabla 6 se puede observar que los valores del área específica pasaron a 265, 240 y 158 m<sup>2</sup>/g para cada una de las muestras sintetizadas y sorprende que la muestra comercial calcinada exhiba un área tan grande (249 m<sup>2</sup>/g). Cuando analizamos los volúmenes totales de poro, vemos que estos también se incrementaron en una buena proporción y el tamaño de poro promedio se redujo sustancialmente.

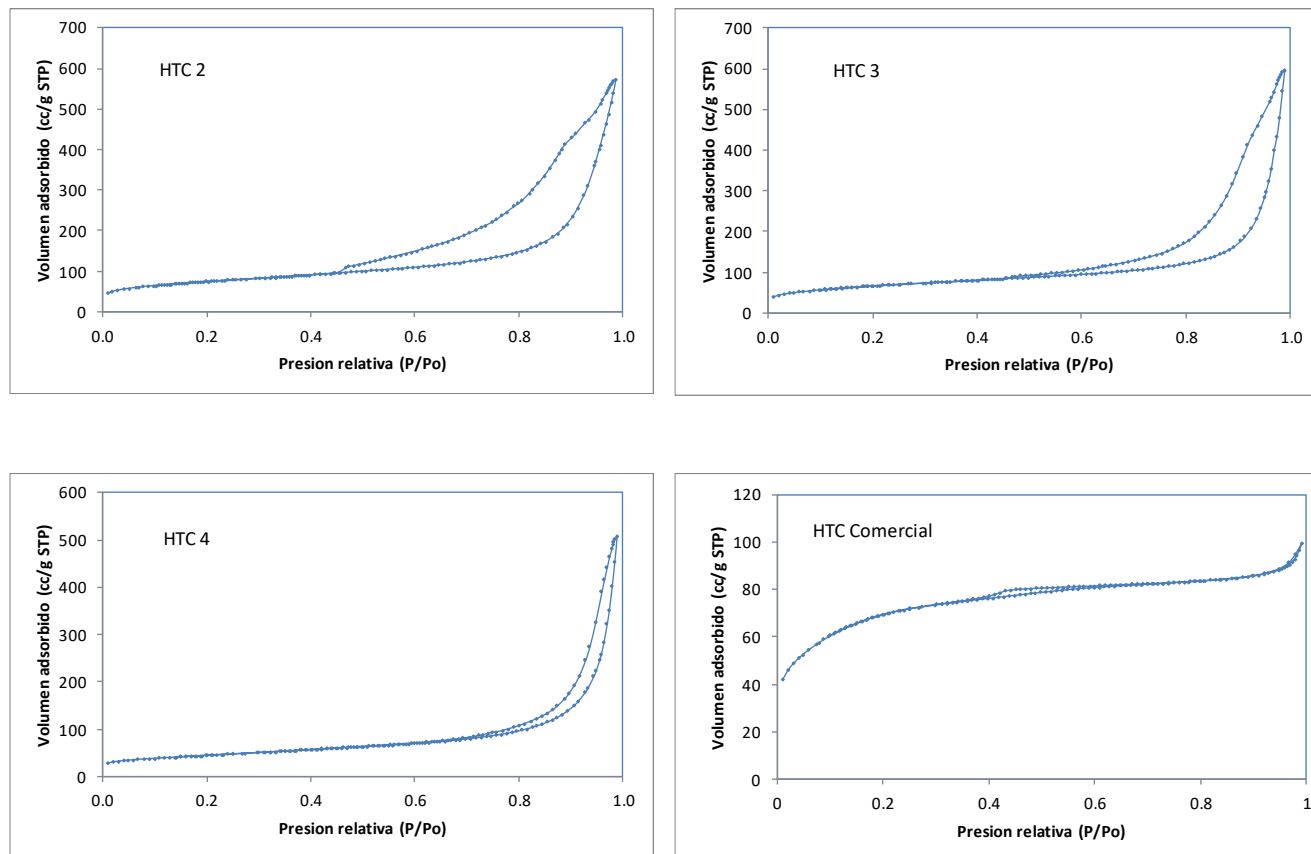
**Tabla 6. Valores de las propiedades texturales de las Hidrotalcitas Calcinadas Sintetizadas y Comercial**

| <b>Muestras Frescas<br/>(300°C)</b> | <b>Área Específica<br/>(m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>Volumen Total de<br/>Poro<br/>(cm<sup>3</sup>/g)</b> | <b>Diámetro Promedio<br/>de Poro<br/>(nm)</b> |
|-------------------------------------|--|---|---|
| <b>HTC 2</b>                        | 265.73                                       | 0.88  | 13.33   |
| <b>HTC 3</b>                        | 240.01                                       | 0.92  | 15.37   |
| <b>HTC 4</b>                        | 158.25                                       | 0.78  | 19.84   |
| <b>HTC Comercial</b>                | 249.02                                       | 0.15  | 2.46  |

La muestra HTC Comercial (Figura 18), muestra una isoterma del tipo I, la cual es característica de materiales que poseen microporos. Es por eso, que en la región de baja presión la isoterma muestra un comportamiento similar a los de los materiales de este tipo.

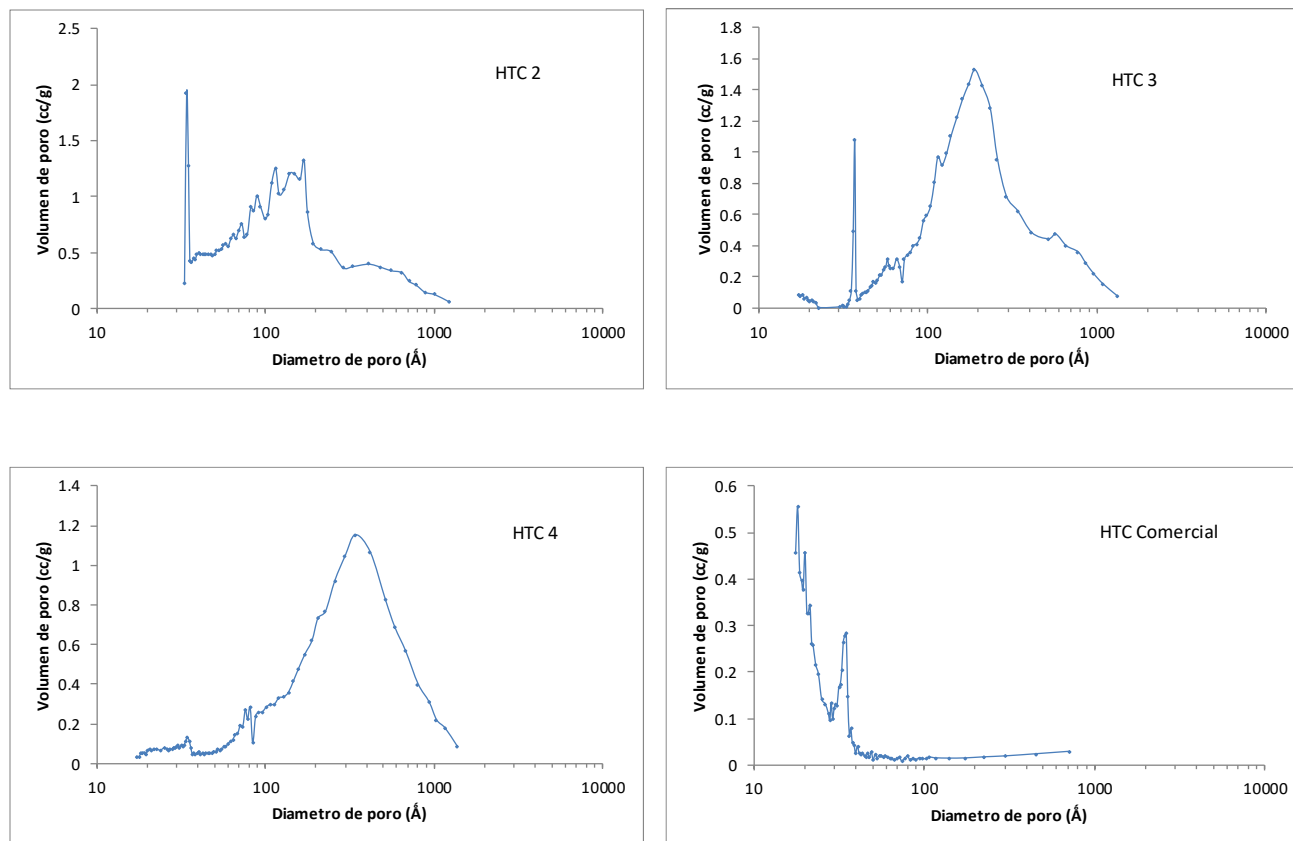
Por el contrario, las tres muestras HTC 2, 3 y 4 exhiben una isoterma de adsorción – desorción totalmente del tipo IV, muy similar a las presentadas antes de ser calcinadas. Tanto la muestra HTC 2, como la HTC 3, muestran ciclos de histéresis amplios, cosa que no sucede con la muestra HTC 4, mostrando así que esta última posee una estructura porosa diferente a las otras dos.

Al analizar su distribución de tamaño de poro en la figura 19 observamos que la muestra HTC Comercial tiene una distribución bimodal, exhibiendo una buena cantidad de microporos, en el rango de tamaño de entre 1.8 y 2.0 nm. El otro tamaño de poro predominante se encuentra en el valor de los 3.5 nm, de los cuáles existe también una buena cantidad. Por lo tanto, esta hidrotalcita posee una estructura mayormente microporosa y los mesoporos son también pequeños. Por otro lado, las muestras HTC 2 y HTC 3 muestran también una distribución de tamaños de poro bimodal, con una región porosa centrada entre los 3.3 y 3.5 nm y una segunda entre 10 y 20 nm para la HTC 2 y entre 15 y 25 nm para la HTC 3.



**Figura 18. Isothermas de Adsorción de las muestras HTC Sintetizadas y Comercial**

La figura 19 también muestra la distribución de tamaño de poro de la muestra HTC 4, la cual muestra una pequeña región porosa en los 3.5 nm y una segunda mayor entre los 20 y 60 nm. Podemos decir que esta muestra es mayormente mesoporosa con poros grandes y su distribución es unimodal.



**Figura 19. Distribución de Tamaño de Poro de las muestras HTC Sintetizadas y Comercial**

### 6.3.3. Hidrotalcitas rehidratadas (HTR).

Al rehidratar las muestras calcinadas y analizar sus propiedades texturales para comprobar si recuperaron su estructura original, como se observa en la tabla 7, la muestra HTR 3 fue la única de las muestras sintetizadas que recuperó su área específica original, la cual fue de 86.8 m<sup>2</sup>/g y originalmente tenía 87.7 m<sup>2</sup>/g. Algo que sorprendió fue la recuperación de la hidrotalcita HTR Comercial cuya área específica pasó de 7 m<sup>2</sup>/g que tenía originalmente, a 137 m<sup>2</sup>/g. El volumen total de poro pasó a 0.40 y 0.46 en las muestras HTR 2 Y HTR3, respectivamente. Con respecto a la muestra HTR 4, en esta se observa un colapso de la estructura.



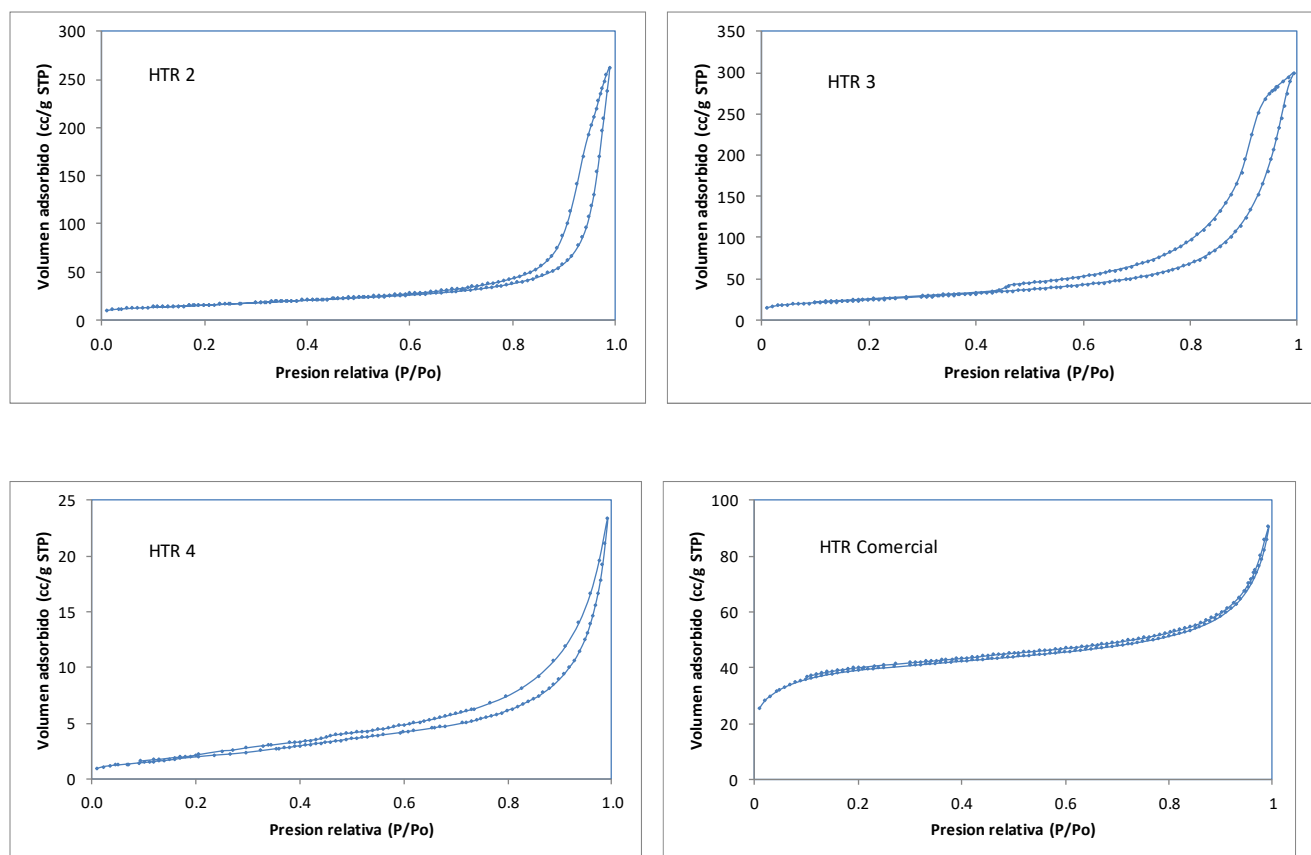
**Tabla 7. Valores de las propiedades texturales de las Hidrotalcitas Sintetizadas y Comercial, Rehidratadas por 1 hora**

| <b>Muestras Rehidratadas</b> | <b>Área Específica (m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>Volumen Total de Poro (cm<sup>3</sup>/g)</b> | <b>Diámetro Promedio de Poro (nm)</b> |
|------------------------------|--|---|---------------------------------------|
| <b>HTR 2</b>                 | 55.94                                    | 0.41  | 29.02                                 |
| <b>HTR 3</b>                 | 86.82                                    | 0.46  | 21.36                                 |
| <b>HTR 4</b>                 | 7.76                                     | 0.04  | 18.67                                 |
| <b>HTR Comercial</b>         | 137.09                                   | 0.14  | 30.39                                 |

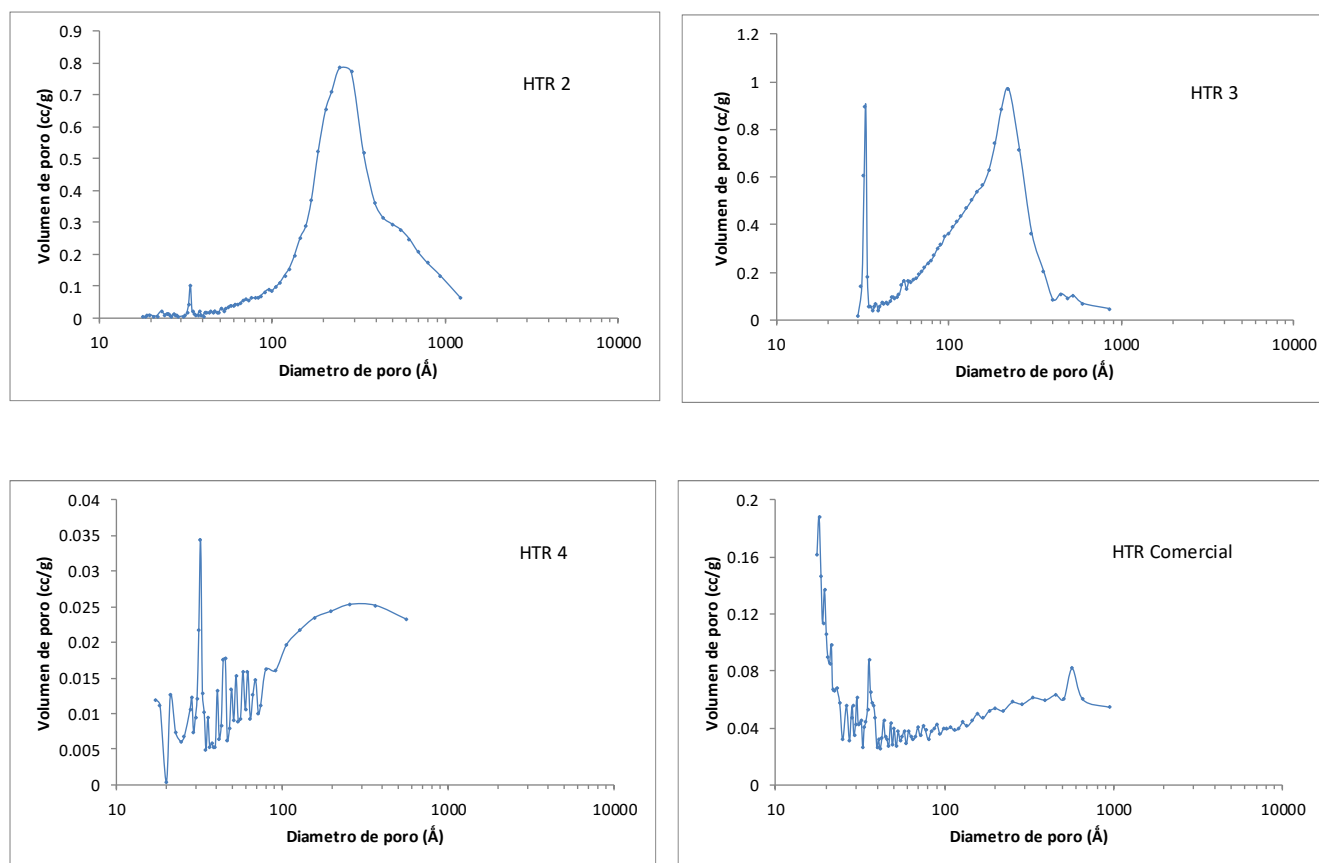
En la figura 20 se muestran las isotermas de adsorción – desorción de las muestras rehidratadas que en general son del tipo IV, sobresaliendo la de la HTR Comercial que muestra un comportamiento a presiones bajas de un material microporoso. Las histéresis son menos pronunciadas y sugieren estructuras porosas muy similares.

En la figura 21 encontramos las distribuciones de tamaño de poro para estas muestras rehidratadas y tanto la muestra HTR 2 como la HTR 3 desarrollaron una distribución muy similar, pues ambas muestran una distribución bimodal con un sistema poroso en el rango de los 3.5 nm y un segundo sistema de poros en el rango de los 30 a 40 nm. La diferencia en ambas es que la muestra HTR 3 posee una mayor cantidad de poros en la región de los 3.5 nm que la muestra HTR 2, lo cual efectivamente se traduce en una mayor área específica como se observa en la tabla 7.

Con respecto a las muestra HTR 4, como ya mencionamos, su estructura se colapsó, aunque aún conserva un sistema de poros cuyo rango se encuentra en los 3.3 nm. La muestra HTR Comercial que rehízo su estructura manifiesta una estructura porosa mayormente microporosa.



**Figura 20. Isothermas de Adsorción de las muestras HTR Sintetizadas y Comercial**



**Figura 21. Distribución de Tamaño de Poro de las muestras HTR Sintetizadas y Comercial**

## 6.4 Difracción de Rayos-X (DRX)

La difracción de rayos-X de polvos se realizó en un difractómetro X'Pert Philips usando una radiación  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=0.1541$  nm). Las muestras se examinaron en un rango de 4 a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$ .

### 6.4.1 Hidrotalcitas frescas (HTS)

Cuando observamos los difractogramas de las HTs sintetizadas y la comercial, en los cuatro casos se puede ver una simetría en las reflexiones, además de la forma escalonada de éstas, correspondientes a los planos 003, 006 y 009, las cuales son características de los materiales tipo brucita. En la Fig. 23, que corresponde a la muestra HTS 3, se observa que las reflexiones son de mayor intensidad y están bien definidas, lo que indica que esta muestra tiene una mayor cristalinidad y ordenamiento en la estructura, a diferencia de las muestras HTS 2 y HTS 4, que se muestran en las Fig. 22 y Fig. 24 respectivamente. En éstas encontramos que los picos de las reflexiones son menos definidos y de menor intensidad a consecuencia de la menor cristalinidad en la estructura. No obstante, se tiene una cristalinidad aceptable a diferencia de otros métodos de síntesis. En la Fig. 24 se puede observar una estructura escalonada débil atribuida a una variación del pH durante el proceso de síntesis; además de picos anchos y de baja intensidad lo cual indica un proceso de cristalización incompleto. El método de síntesis tiene una influencia en la cristalinidad de los materiales, debido a que las condiciones de operación pueden generar un crecimiento de cristal uniforme.<sup>59</sup> En los cuatro casos se observan picos agudos, que indican un tamaño de cristal grande.<sup>54</sup>

En la Tabla 8 se muestra el ángulo  $2\theta$ , donde se comparan las principales reflexiones de los materiales sintetizados con las de un material de tipo comercial con similares características. Los patrones de difracción para los sólidos sintetizados y el comercial muestran los picos característicos de la estructura de la hidrotalcita en los planos: (003), (006), (009), (015), (018) y (113). En esta Tabla, se puede observar un corrimiento hacia la izquierda de la reflexión en el plano 003 de las muestras HTS 2 y HTS 4 en comparación con la reflexión de la hidrotalcita comercial; esto indica que la región interlaminar se ha expandido por la intercalación de un anión más grande, lo cual no se aprecia en la muestra HTS 3.<sup>54</sup> Por lo tanto, las variaciones en los grados donde se encuentran las reflexiones características de estos materiales, están dentro de los límites aceptados. Por lo que en ninguna de las cuatro muestras se formaron otras fases que alteren la estructura cristalina de los mismos.

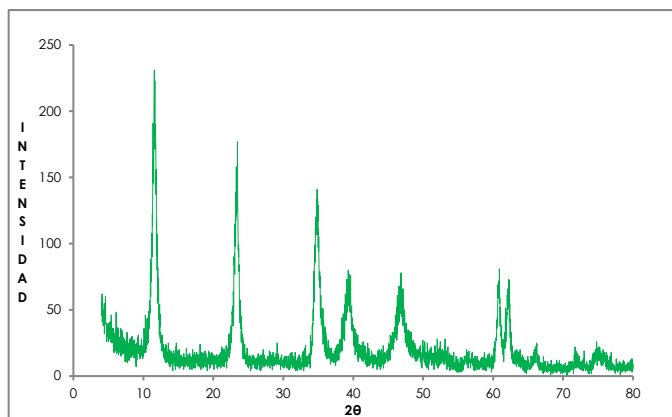


Figura 22. Patrón de difracción muestra HTS 2

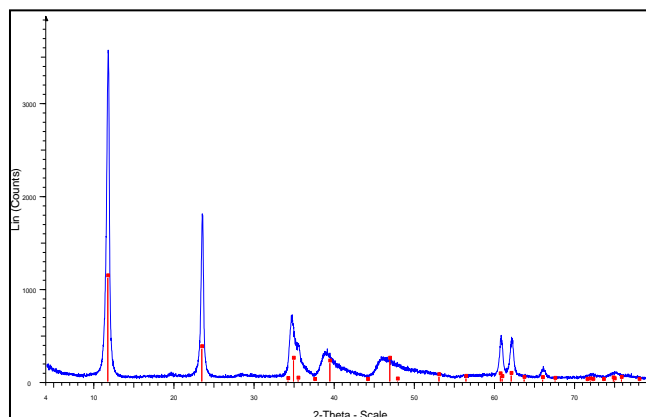


Figura 23. Patrón de difracción muestra HTS 3

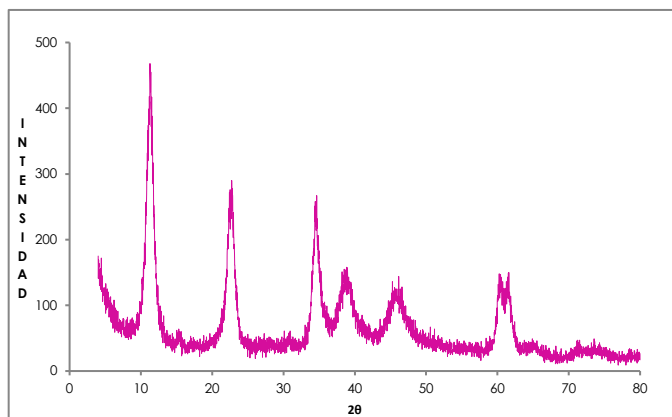


Figura 24. Patrón de difracción muestra HTS 4

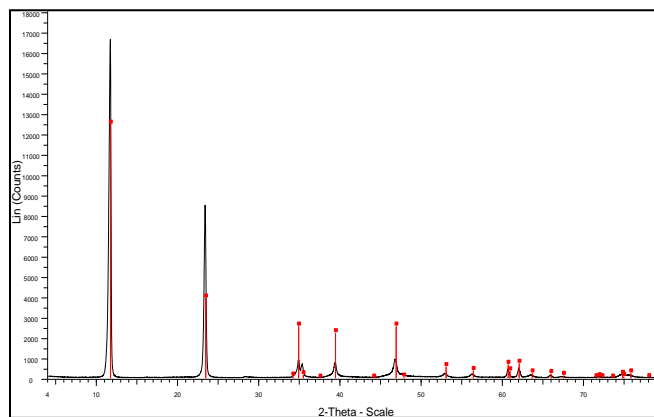


Figura 25. Patrón de difracción muestra HTS Comercial

**TABLA 8. Comparativo de reflexiones de las hidrotalcitas sintetizadas y comercial**

| Muestra Fresca | (003) | (006) | (009) | (015) | (018) | (110) | (113) |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| HTS 2          | 11.6° | 23.4° | 34.8° | 39.3° | 46.8° | 60.9° | 62.1° |
| HTS 3          | 12.0° | 23.4° | 35.0° | 39.3° | 47.0° | 60.3° | 62.1° |
| HTS 4          | 11.3° | 22.7° | 34.4° | 38.2° | 45.2° | 60.2° | 61.5° |
| HTS Comercial  | 11.9° | 23.5° | 34.6° | 39.9° | 43.0° | 61.0° | 62.0° |

Para el cálculo de los parámetros de red se tomó como base una celda hexagonal con una simetría romboédrica. De acuerdo a los resultados se observa que al disminuir el contenido de aluminio los parámetros  $a$  y  $c$  aumentan y está relacionado con las distintas relaciones molares utilizadas en las hidrotalcitas sintetizadas. El aumento del parámetro  $a$ , es debido a que el radio iónico del Mg ( $0.65 \text{ \AA}$ ) es mayor que el del aluminio ( $0.50 \text{ \AA}$ ), de tal forma que, al incorporarse en la red de brucita, las distancias entre átomos metálicos contiguos aumenta. Por otro lado, el aumento del parámetro

c es consecuencia de la disminución de la carga negativa en el espacio interlaminar, esta disminución de cargas provoca una menor interacción electrostática entre la lámina y los aniones lo que aumenta el espacio interlaminar.<sup>36</sup>

**TABLA 9. Comparativo de parámetros de celda de las hidrotalcitas sintetizadas y comercial**

|                       | Espacio Interplanar (nm) |           | Parámetros de Celda Unitaria (nm) |           | Tamaño de Cristal (nm) |           |
|-----------------------|--------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|------------------------|-----------|
|                       | $d_{003}$                | $d_{110}$ | $c_{003}$                         | $a_{110}$ | $L_{003}$              | $L_{110}$ |
| <b>Muestra Fresca</b> |                          |           |                                   |           |                        |           |
| <b>HTS 2</b>          | 0.76                     | 0.15      | 2.30                              | 0.30      | 10.35                  | 16.48     |
| <b>HTS 3</b>          | 0.77                     | 0.15      | 2.33                              | 0.30      | 17.00                  | 23.50     |
| <b>HTS 4</b>          | 0.78                     | 0.15      | 2.35                              | 0.30      | 8.50                   | 14.67     |
| <b>HTS Comercial</b>  | 0.74                     | 0.15      | 2.25                              | 0.30      | 8.07                   | 10.76     |

#### 6.4.2 Hidrotalcitas calcinadas (HTC)

Es un hecho bien conocido que la hidrotalcita calcinada por encima de los 400 °C forma una mezcla de óxidos de magnesio y aluminio ( $Mg(Al)O$ ). En los patrones de difracción de las HTs que fueron calcinadas a 600 °C, mostrados en las figuras 26 a 29, se obtiene un patrón de difracción que corresponde a un MgO puro. Como se puede observar, en las cuatro muestras calcinadas no se tiene una gran diferencia en la cristalinidad.<sup>54</sup>

En la Tabla 10 se muestran las reflexiones principales en los planos (110), (200) y (220) para cada una de las muestras analizadas. En todos los casos se tiene la fase MgO pura, también conocida como periclase, debido a que, la temperatura de calcinación fue de 600 °C.

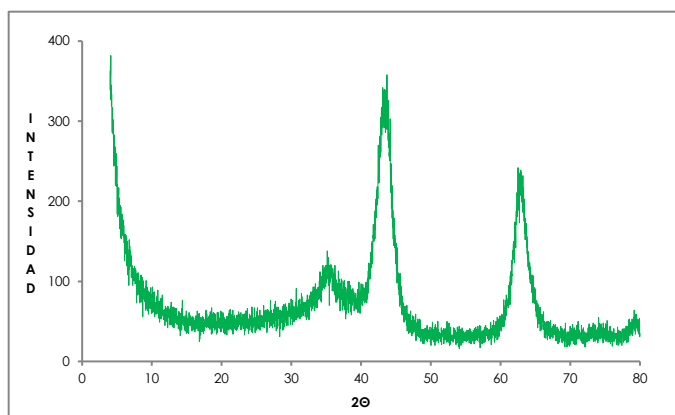


Figura 26. Patrón de difracción muestra HTC 2

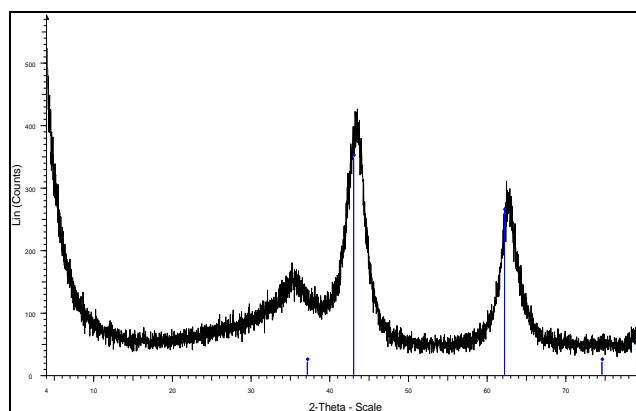


Figura 27. Patrón de difracción muestra HTC 3

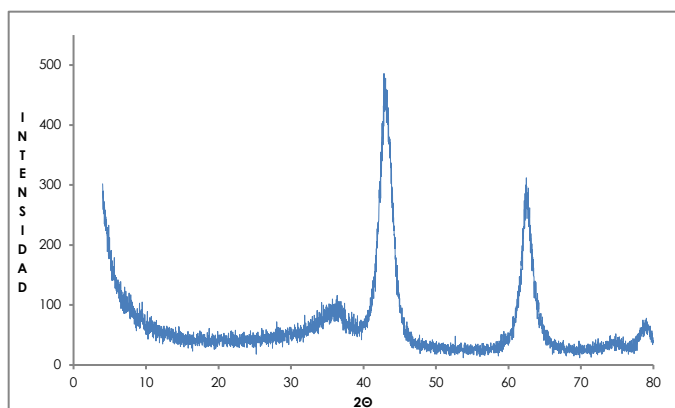


Figura 28. Patrón de difracción muestra HTC 4

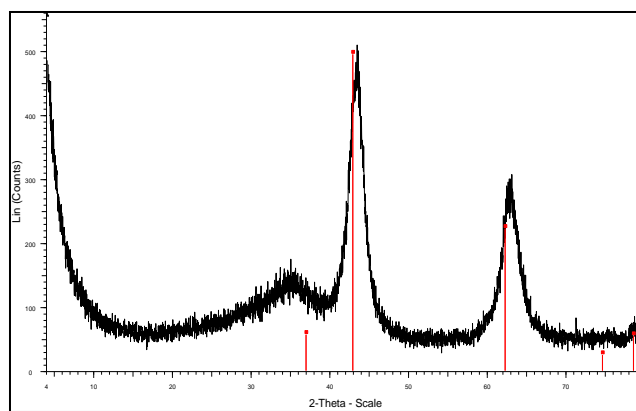


Figura 29. Patrón de difracción muestra HTC Comercial

**TABLA 10. Comparativo de reflexiones de las hidrotalcitas calcinadas**

| Muestra Calcinada | (110) | (200) | (220) |
|-------------------|-------|-------|-------|
| HTC 2             | 34.6° | 43.6° | 62.7° |
| HTC 3             | 35.3° | 43.0° | 62.1° |
| HTC 4             | 35.6° | 42.1° | 62.4° |
| HTC Comercial     | 35.0° | 44.0° | 63.0° |

En la tabla 11 podemos observar que los valores del parámetro de celda unitaria “a” se mantiene casi constante para todas las HTs calcinadas. Lo mismo ocurre con el espacio interplanar, el cuál en todos los casos es de 0.21 nm. En el caso del tamaño de cristal no se ve una tendencia clara, salvo que el tamaño de cristal de la muestra HTC 4 y la HTC Comercial son muy similares.

**TABLA 11. Comparativo de parámetros de celda de las hidrotalcitas calcinadas**

|                          | <b>Espacio Interplanar (nm)</b> | <b>Parámetros de Celda Unitaria (nm)</b> | <b>Tamaño de Cristal (nm)</b> |
|--------------------------|---------------------------------|--|-------------------------------|
| <b>Muestra Calcinada</b> | <b>d<sub>200</sub></b>          | <b>a<sub>200</sub></b>                   | <b>L<sub>200</sub></b>        |
| <b>HTC 2</b>             | 0.21                            | 0.41                                     | 14.57                         |
| <b>HTC 3</b>             | 0.21                            | 0.42                                     | 25.50                         |
| <b>HTC 4</b>             | 0.21                            | 0.42                                     | 9.92                          |
| <b>HTC Comercial</b>     | 0.11                            | 0.22                                     | 9.29                          |

### 6.4.3. Hidrotalcitas rehidratadas (HTR).

Una característica de este tipo de materiales es la capacidad de reconstruir su estructura, a este fenómeno se le conoce como “efecto memoria”. En todos los casos se obtiene una estructura tipo meixnerita formando hidróxido de aluminio y magnesio ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) con una estructura trigonal, ya que los carbonatos son reemplazados por sitios fuertes básicos de Brönsted (sitios  $\text{OH}^-$ ). En la figura 30 se muestra el difractograma de la muestra HTR 2, la cual muestra una estructura similar a la de las hidrotalcitas con alta cristalinidad, esto se puede comprobar por los picos intensos y delgados. Los picos de baja intensidad que se observan en esta muestra sugieren la formación de otras fases alternas. A diferencia de la muestra HTR 2, en la Figura 31 correspondiente a la muestra HTR 3 se muestra una inserción aleatoria de los grupos  $\text{OH}^-$ , pues la estructura, aunque sigue el patrón de difracción característico no alcanza a tener una estructura similar y por lo tanto no se tiene un material cristalino, lo cual se manifiesta por los picos anchos y de poca intensidad. En el caso de las Figuras 32 y 33 que corresponden a las muestras HTR 4 y HTR comercial respectivamente, la reconstrucción se produce con una mejor inserción de los grupos alcalinos al manifestar una estructura muy cercana a los materiales sintetizados.

En la tabla 12 se hace referencia a las reflexiones que se obtienen al reconstruir estos materiales. Se observa en todos los casos, que las reflexiones se encuentran en los mismos planos que el material sintetizado. Los ligeros corrimientos en las reflexiones de los picos 018 y 113 sugieren una reconstrucción gradual de la estructura.



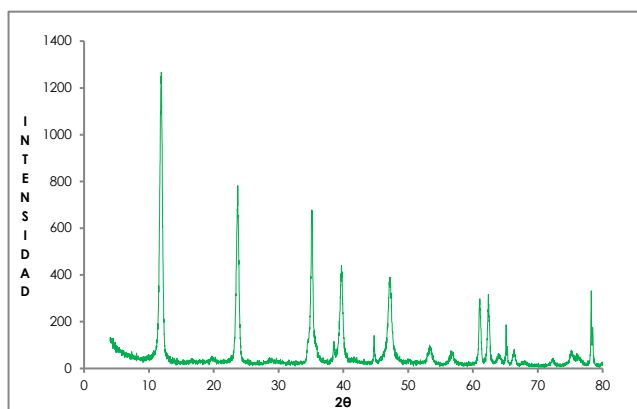


Figura 30. Patrón de difracción muestra HTR 2

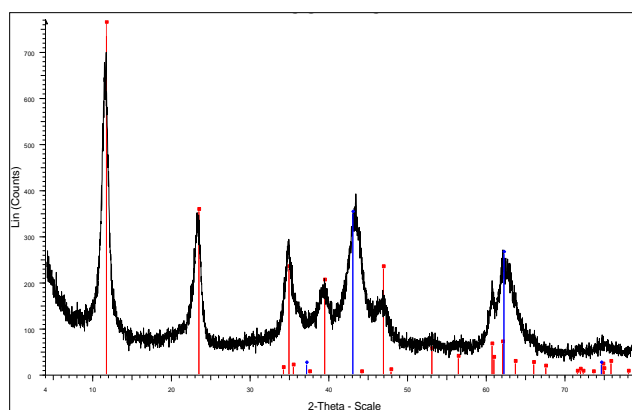


Figura 31. Patrón de difracción muestra HTR 3

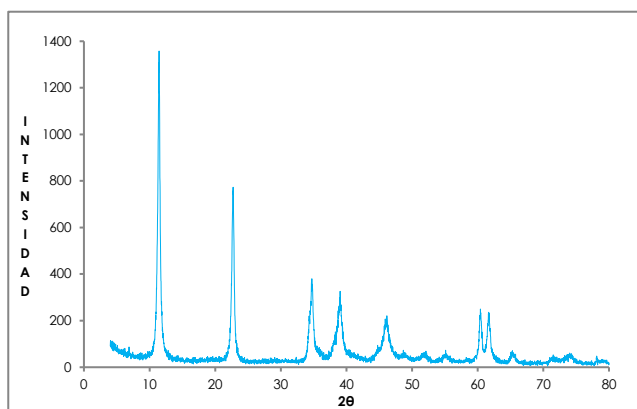


Figura 32. Patrón de difracción muestra HTR 4

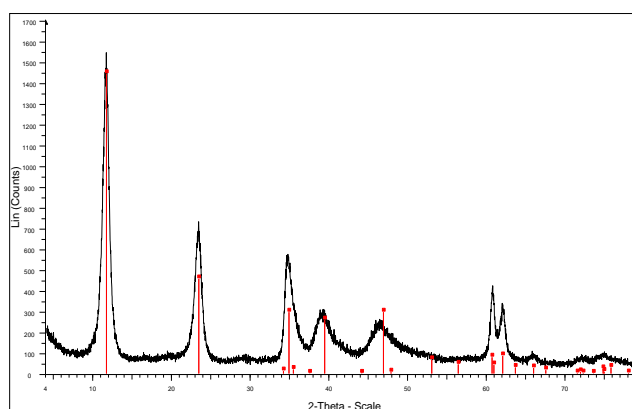


Figura 33. Patrón de difracción muestra HTR Comercial

**TABLA 12. Comparativo de reflexiones de las hidrotalcitas rehidratadas**

| Muestras Rehidratadas | (003) | (006) | (009) | (015) | (018) | (110) | (113) |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| HTR 2                 | 11.9° | 23.7° | 35.1° | 39.6° | 47.1° | 61.0° | 62.3° |
| HTR 3                 | 11.6° | 23.3° | 34.9° | 39.1° | 42.9° | 61.0° | 62.4° |
| HTR 4                 | 11.4° | 22.7° | 34.6° | 39.0° | 45.9° | 60.3° | 61.6° |
| HTR Comercial         | 11.6° | 23.0° | 34.9° | 39.2° | 46.3° | 60.6° | 61.9° |

Para el cálculo del tamaño de cristal se tomó como referencia el pico (003) aplicando la ecuación de Scherrer. El cálculo de los parámetros de red de la celda unitaria  $c=d_{003}$  y  $a=2d_{110}$  se obtuvieron a partir de la Ley de Bragg (posiciones de los picos 003 y 110), como se puede observar no existen variaciones significativas en los picos por lo que se puede concluir que se conservan las distancias interlaminares correspondiente al parámetro  $c$ . Al analizar los parámetros obtenidos podemos observar una

tendencia similar con los ya obtenidos en las muestras en fresco, como por ejemplo el parámetro  $a$  que es la distancia promedio cation – catión aumenta. Además los valores de los parámetros “ $a$ ” y “ $c$ ” caen dentro de los reportados en la literatura para la estructura tipo meixnerita que son aproximadamente  $a = 0.3046$  nm y para  $c = 2.293$  nm.

**TABLA 13. Comparativo de parámetros de celda de las hidrotalcitas rehidratadas**

| Muestra Rehidratada | Espacio Interplanar (nm) |           | Parámetros de Celda Unitaria (nm) |           | Tamaño de Cristal (nm) |           |
|---------------------|--------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|------------------------|-----------|
|                     | $d_{003}$                | $d_{110}$ | $c_{003}$                         | $a_{110}$ | $L_{003}$              | $L_{110}$ |
| HTR 2               | 0.74                     | 0.15      | 2.23                              | 0.30      | 17.01                  | 26.18     |
| HTR 3               | 0.76                     | 0.15      | 2.28                              | 0.30      | 8.07                   | 10.77     |
| HTR 4               | 0.77                     | 0.15      | 2.31                              | 0.30      | 2.32                   | 29.36     |
| HTR Comercial       | 0.76                     | 0.15      | 2.27                              | 0.31      | 8.07                   | 10.72     |

## 6.5 Microscopia Electrónica de Barrido

El análisis se realizó en un microscopio electrónico de barrido, Marca: Jeol , Modelo: JSM-6701F, con 5000 aumentos para analizar la morfología de las muestras sintetizadas y comercial (HTS).

Como se puede observar en las Fig. 34, 35 y 36, correspondientes a las muestras HTS 2, HTS 3 y HTS 4 respectivamente, éstas muestran una morfología homogénea en la mayoría de los casos, con formación de nano partículas conglomeradas, que es característico de estos materiales.<sup>60</sup> En el caso de la HTS 4 se tienen conglomerados de mayor tamaño, esto se atribuye a la distribución de las nanopartículas al momento de la síntesis en la cual probablemente hubo variaciones considerables de pH, además de una agregación rápida de las soluciones alcalina y metálica, lo que impide una formación de conglomerados pequeños. Se concluye que la muestra HTS 3 posee una mejor morfología en conglomerados pequeños y con una distribución uniforme. Esto se corrobora con la distribución y morfología de la muestra HTS Comercial que es similar a la sintetizada.<sup>59</sup>

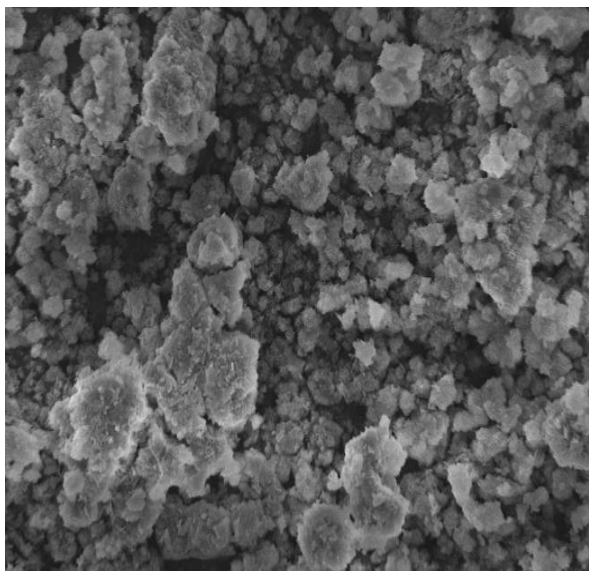


Figura 34. Micrografía muestra HTS 2

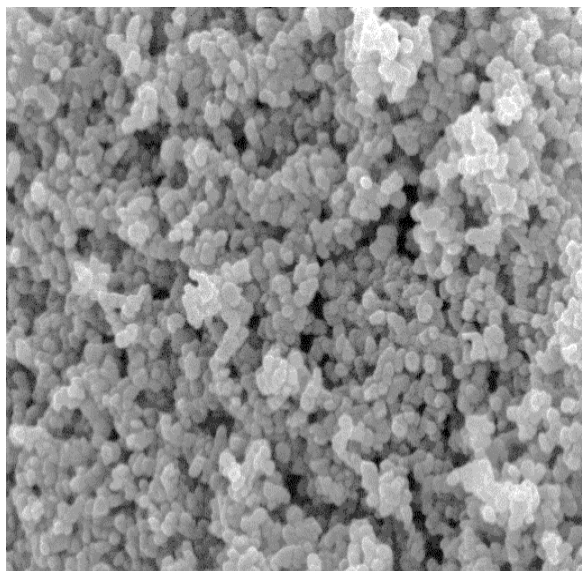


Figura 35. Micrografía muestra HTS 3

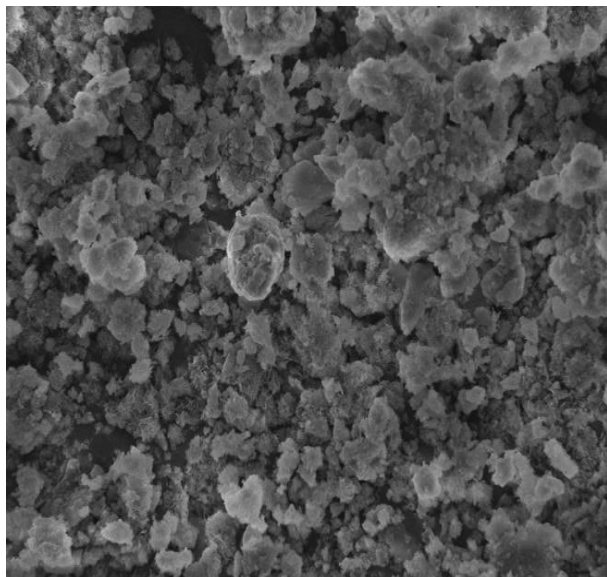


Figura 36. Micrografía muestra HTS 4

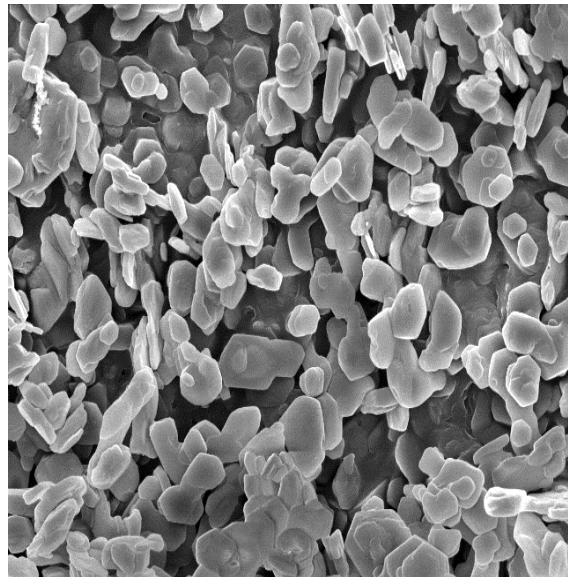


Figura 37. Micrografía HTS muestra Comercial

## 6.6 Estudio de la reacción de compuestos nitrados

Como se mencionó en la página 36, la reacción de la hidrotalcita con el nitroalcano sintetizado se efectuó mediante la mezcla y agitación de ellos por 20 minutos, al final de la cual se agregó el  $\beta$ -nitroestireno (en la página 35 se describe su síntesis). Toda la mezcla se sometió a una radiación por microondas por 3 horas, a una temperatura de 130 a 140 °C. El producto obtenido se separó por centrifugación que se mantuvo por 10 minutos y ésta se repitió en cinco ocasiones, para enseguida purificar el producto obtenido mediante una columna cromatográfica.

El nitroalcano utilizado fue variado y se utilizó nitrometano, nitroetano, 1-nitropropano y 2-nitropropano, siendo el nitrometano el que mostró los mejores rendimientos. En la tabla 14 se muestran los rendimientos obtenidos con el nitroetano, el 1-nitropropano y el 2-nitropropano, en todos los casos se obtuvieron menores rendimientos que cuando se usa el nitrometano, como se muestra en la tabla 15. Cuando se usó la hidrotalcita sintetizada (HTC 3), el 1-nitropropano fue el que mostró mayor rendimiento (10%) que comparado con el mostrado por el nitrometano (50%) fue mucho menor. Para la hidrotalcita comercial (HTC Comercial) fue el 2-nitropropano el que exhibió la mejor

actividad (16%); sin embargo, nada comparable cuando se utiliza nitrometano (71%). Es por esto que se eligió al nitrometano para realizar una mayor experimentación.

**TABLA 14. Reacción con catalizador HTC 3 y HTC Comercial con compuestos nitrados**

|   | CATALIZADOR   | COMPUESTO NITRADO | CONDICIONES DE REACCIÓN  | PESO PRODUCTO (mg) | RENDIMIENTO (%) |
|---|---------------|-------------------|--|--------------------|-----------------|
| 1 | HTC 3         | Nitroetano        | Microondas<br>Pretratamiento: secado 1 hora, 80 °C<br>Temperatura: 130 °C<br>Tiempo: 3 horas<br>Potencia: 30 Watts | 16.8               | 7               |
| 2 |               | 1-nitropropano    | Microondas<br>Pretratamiento: secado 1 hora, 80 °C<br>Temperatura: 140 °C<br>Tiempo: 3 horas<br>Potencia: 30 Watts | 22.8               | 10              |
| 3 |               | 2-nitropropano    | Microondas<br>Pretratamiento: secado 1 hora, 80 °C<br>Temperatura: 130 °C<br>Tiempo: 3 horas<br>Potencia: 30 Watts | 12.0               | 4               |
| 4 | HTC Comercial | Nitroetano        | Microondas<br>Pretratamiento: secado 1 hora, 80 °C<br>Temperatura: 130 °C<br>Tiempo: 3 horas<br>Potencia: 30 Watts | 31.5               | 14              |
| 5 |               | 1-nitropropano    | Microondas<br>Pretratamiento: secado 1 hora, 80 °C<br>Temperatura: 140 °C<br>Tiempo: 3 horas<br>Potencia: 30 Watts | 16.4               | 7               |
| 6 |               | 2-nitropropano    | Microondas<br>Pretratamiento: secado 1 hora, 80 °C<br>Temperatura: 130 °C<br>Tiempo: 3 horas<br>Potencia: 30 Watts | 38.2               | 16              |

En la tabla 15 se pueden observar los rendimientos obtenidos con la hidrotalcita fresca (HTS 3), en su estado calcinado (HTC 3) y rehidratada (HTR 3); así como, los rendimientos de la hidrotalcita comercial igualmente en su etapa fresca (HTS Comercial), calcinada (HTC Comercial) y rehidratada (HTR Comercial) cuándo se utiliza nitrometano.

**TABLA 15. Reacción con catalizador HTC 3 y HTC Comercial con nitrometano**

|   | CATALIZADOR   | COMPUESTO NITRADO | CONDICIONES DE REACCIÓN  | PESO PRODUCTO (mg) | RENDIMIENTO (%) |
|---|---------------|-------------------|--|--------------------|-----------------|
| 1 | HTS 3         | Nitrometano       | Microondas<br>Temperatura: 110 °C<br>Tiempo: 3 horas<br>Potencia: 50 Watts   | 75.6               | 36              |
| 2 | HTC 3         |                   |  | 71.7               | 34              |
| 3 | HTR 3         |                   |  | 63.2               | 30              |
| 4 | HTR Comercial |                   |  | 101.6              | 48              |
| 5 | HTC Comercial |                   |  | 121.9              | 58              |
| 6 | HTR Comercial |                   |  | 16.7               | 8               |
| 7 | HTC 3         |                   | Microondas<br>Pretratamiento: secado 1 hora, 80 °C   | 106.0              | 50              |
| 8 | HTC Comercial |                   | Temperatura: 110 °C<br>Tiempo: 3 horas<br>Potencia: 50 Watts   | 137.5              | 65              |
| 9 | HTC Comercial |                   | Microondas<br>Pretratamiento: secado 1 hora, 80 °C<br>Temperatura: 130 °C<br>Tiempo: 3 horas<br>Potencia: 50 Watts | 150.5              | 71              |

Cuando la hidrotalcita sintetizada fue probada en reacción, sin un secado previo y a una temperatura de reacción de 110 °C, el rendimiento para ésta en sus tres estados, fresca, calcinada y rehidratada fue muy similar, del orden del 30 al 36 %, siendo la fresca la que exhibió el mayor rendimiento.

En el caso de la hidrotalcita comercial, ésta mostró un mayor rendimiento que la sintetizada, en especial para la no calcinada y la calcinada. El rendimiento fue de 48% y 58% respectivamente. Sin embargo, para la hidrotalcita comercial rehidratada el rendimiento fue del 8%, mostrando en este caso que el proceso de rehidratación

no fue muy eficiente, pues no mantuvo, ni incrementó la actividad de la hidrotalcita. Esto difirió totalmente del obtenido para el caso de la hidrotalcita sintetizada, pues después de la rehidratación, ésta mantuvo su actividad (30%).

Se probó tanto la hidrotalcita sintetizada (HTC 3) como la hidrotalcita comercial (HTC Comercial) calcinadas (que fue la que mostró mejor rendimiento), pero ahora, sometiénolas a un secado previo a la temperatura de 80 °C y a una temperatura de reacción de 110 °C, para observar si este proceso ayudaba a mejorar el rendimiento de la hidrotalcita.

La razón es que al exponer la hidrotalcita al medio ambiente, se pudieran insertar grupos OH<sup>-</sup> y carbonatos en el área interlaminar, por tal motivo esto pudiera restar efectividad al catalizador, al reducir el espacio interlaminar. Por tal razón se usó un proceso de secado del material, con el fin de eliminar los compuestos antes mencionados y ver su influencia en la reacción.

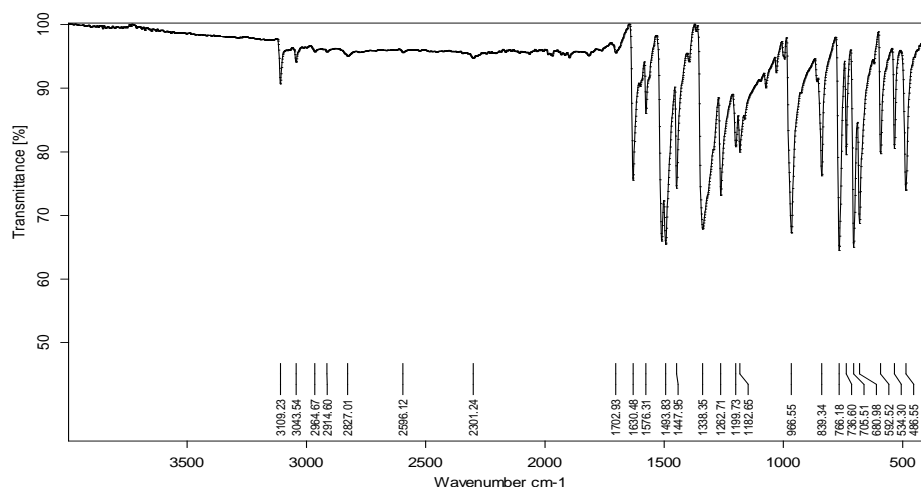
Como se observa en la tabla 15, en ambos casos hubo un incremento en el rendimiento de la reacción, pues para la hidrotalcita sintetizada (HTC 3), el rendimiento pasó del 34% al 50% y para la hidrotalcita comercial (HTC Comercial) la mejora fue de 58% a 65%. Es evidente que la actividad de la hidrotalcita sintetizada (HTC 3) fue mejorada en una mayor proporción que la de la hidrotalcita comercial. Lo cual significó que la eliminación de carbonatos y grupos OH<sup>-</sup> fue más eficiente en la hidrotalcita sintetizada (HTC 3). Una corrida adicional con la hidrotalcita comercial (HTC Comercial) a la temperatura de 130 °C, mostró que ésta, también influye en el rendimiento de la reacción, pues este pasó de 65% a 71%.

### 6.6.1 Espectroscopia Infrarroja (IR)

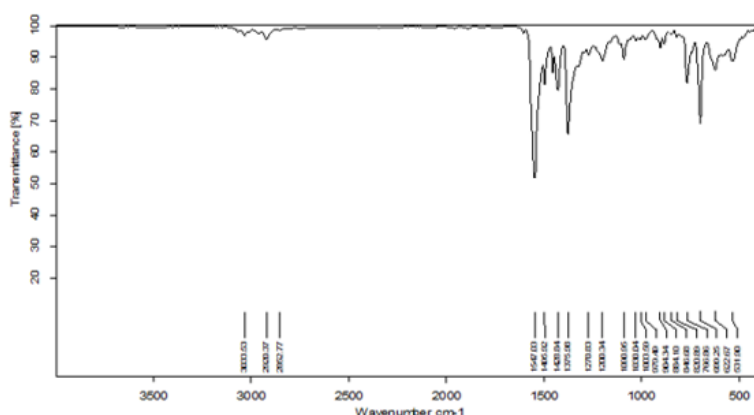
Tanto el producto de la síntesis del  $\beta$ -nitroestireno, como el producto de la reacción de éste con el nitrometano, se analizaron mediante la técnica de espectroscopia por infrarrojo. En la figura 38 se muestra el espectro infrarrojo en el que se observan los picos de absorción a 592 cm<sup>-1</sup>, 1262 cm<sup>-1</sup>, 1338 cm<sup>-1</sup> y 1510 cm<sup>-1</sup>, que de acuerdo a la bibliografía,<sup>63</sup> la absorción del pico a 592 cm<sup>-1</sup> corresponde al grupo nitro en la región de la huella dactilar. El pico de absorción a 1262 cm<sup>-1</sup> se ha asociado al beta-nitroestireno en el espectro publicado para este compuesto en la liga del Pubchem,<sup>71</sup> la cual es una base de datos de química, en la que también se asocia a este mismo compuesto, el pico de absorción a 1338 cm<sup>-1</sup>. Con respecto al pico de adsorción a 1510 cm<sup>-1</sup>, este normalmente se asocia con los compuestos nitrados.



En la figura 39 se muestra el espectro infrarrojo en el que se observan los picos de absorción a  $660\text{ cm}^{-1}$ ,  $1375\text{ cm}^{-1}$  y  $1547\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al grupo funcional nitro de los compuestos nitroderivados y el pico de absorción a  $3960\text{ cm}^{-1}$  que corresponde diisopropilbenceno de acuerdo a la liga del Pubchem.<sup>71</sup> Siendo esta la estructura más cercana al dinitro-isopropil-benceno, producto de la reacción del  $\beta$ -nitroestireno con el nitrometano. En la Tabla 15 se muestran los rendimientos obtenidos del dinitro-isopropil-benceno al usar el nitrometano en la reacción del  $\beta$ -nitroestireno.



**Figura 38. Espectro IR de  $\beta$ -nitroestireno sintetizado**



**Figura 39. Espectro IR del Producto de reacción  $\beta$ -nitroestireno con nitrometano (dinitro-isopropil-benceno)**



## 6.6.2 Cromatografía de gases

Con el fin de verificar si en todas las reacciones se tenía el mismo producto, se realizó el análisis cromatográfico del producto de reacción en un cromatógrafo de gases marca Varian; y efectivamente en los cromatogramas mostrados en las figuras 40 a 42, podemos observar que tenemos un solo producto de reacción para cada una de las HTs, de acuerdo a los tiempos de retención que se observan para cada uno de ellos. En el caso de la hidrotalcita HTS 3 se tiene un tiempo de retención de 7.67, para el caso de la hidrotalcita HTC 3 se tiene un tiempo de retención de 7.60 y finalmente para la hidrotalcita HTR 3 se tiene un tiempo de retención de 7.66.

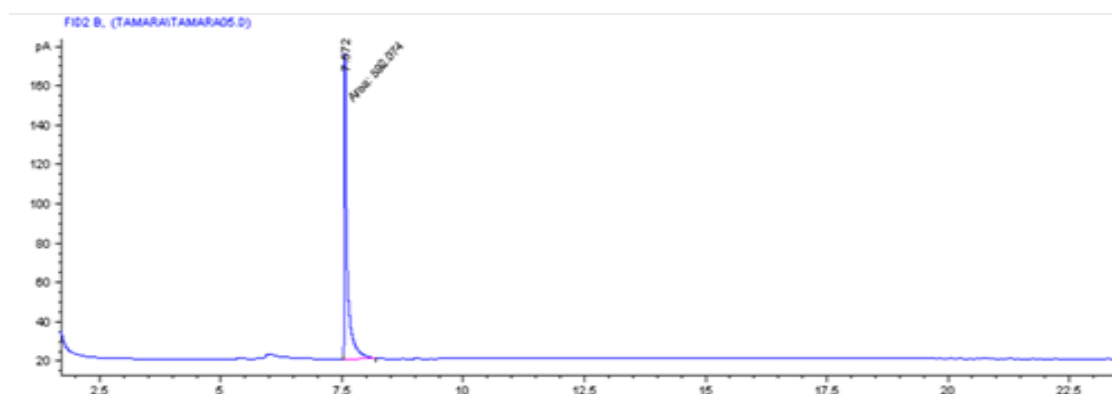


Figura 40. Producto de reacción con catalizador HTS 3

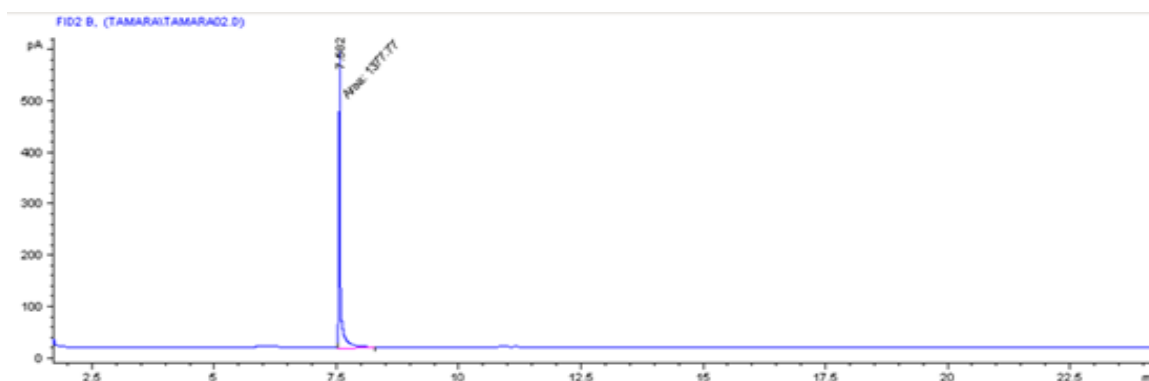


Figura 41. Producto de reacción con catalizador HTC 3

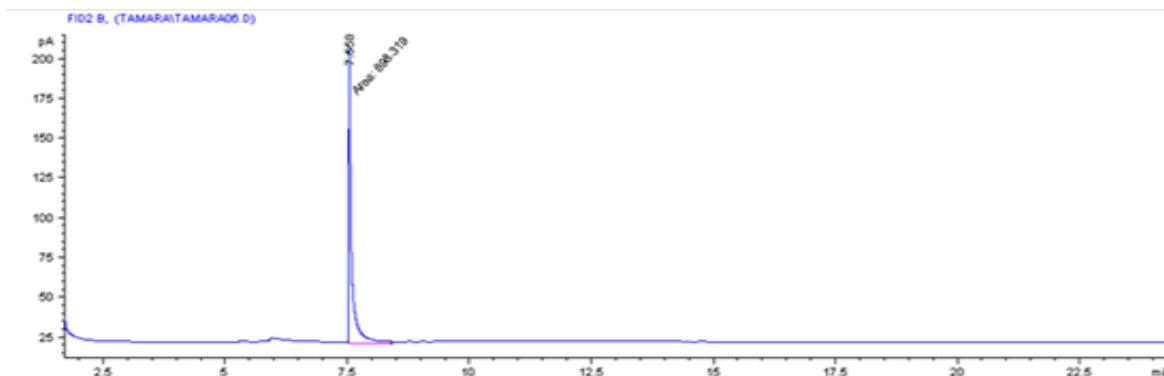


Figura 42. Producto de reacción con catalizador HTR 3

### 6.6.3 Espectrometría de masas

En un espectrómetro de masas se realizó el análisis del  $\beta$ -nitroestireno que se sintetizó previamente, con el fin de corroborar si efectivamente se trataba del mismo. De igual forma se realizó este análisis a los productos de reacción con los compuestos nitrados con el fin de verificar si se obtuvo el producto propuesto en la reacción. En las figuras 43 a 47 se muestran los espectros de masas del  $\beta$ -nitroestireno y de los productos de reacción formados con los diferentes reactivos y observamos que para cuando se usa nitrometano no ocurre la reacción completa, igual que para el nitroetano y el 1-nitropropano. Para el 2-nitropropano no se observa reacción importante. En las tablas 14 y 15 se muestran los rendimientos de las reacciones realizadas; así como, el peso obtenido de cada uno de estos productos.

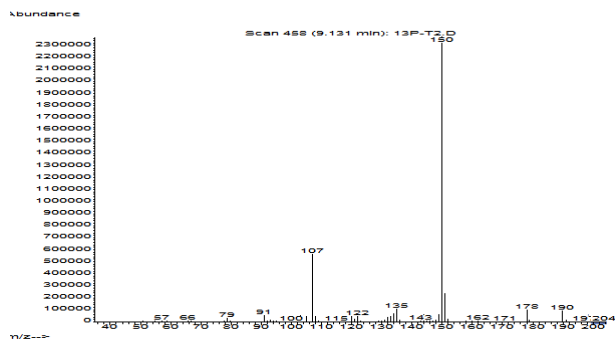


Figura 43. Espectro de  $\beta$ -nitroestireno sintetizado

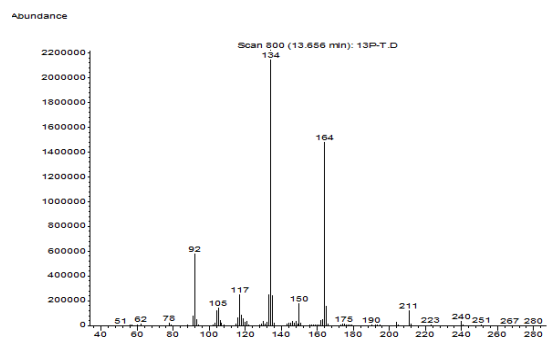


Figura 44. Producto de reacción  $\beta$ -nitroestireno con nitrometano

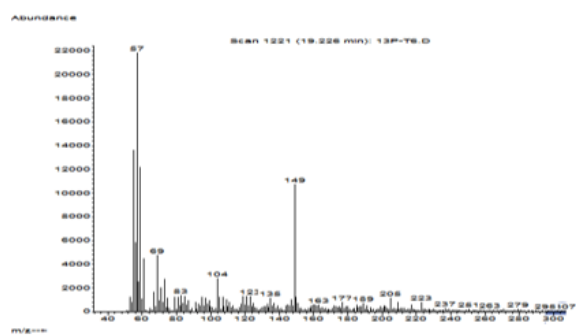


Figura 45. Producto de reacción  $\beta$ -nitroestireno con nitroetano

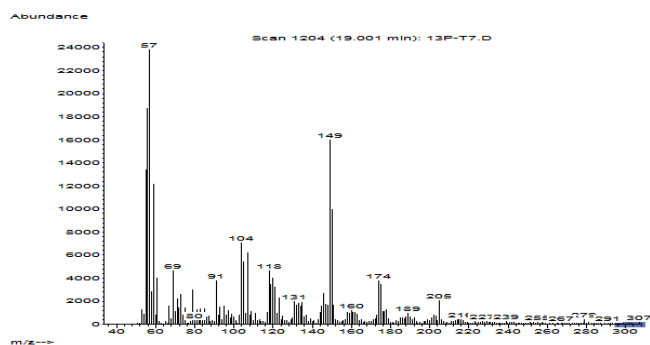


Figura 46. Producto de reacción  $\beta$ -nitroestireno con 1-nitropropano

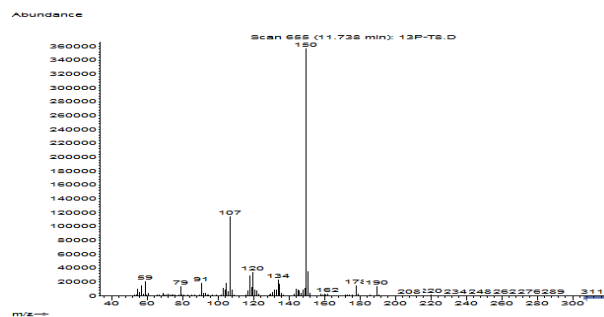


Figura 47. Producto de reacción  $\beta$ -nitroestireno con 2-nitropropano

## 7. Conclusiones y recomendaciones

1. Se puede concluir que las condiciones y el método de preparación tienen una gran influencia en las características del catalizador, así como de su rendimiento. Pues a condiciones de pH básico y una agitación lenta durante la adición, se puede obtener un material con conglomerados pequeños y ordenados, esto se corrobora, tanto en los patrones de difracción de rayos-X, los cuales muestran picos intensos y bien definidos, lo que indica alta cristalinidad, como las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB). Estas características hicieron más activos a los catalizadores durante la reacción del  $\beta$ -nitroestireno con los compuestos nitrados, mostrando mayores rendimientos.
2. Con base en los bajos rendimientos obtenidos se puede concluir que el tipo de catalizador utilizado, no es tan activo para esta reacción, pues se requiere una basicidad de Lewis para mejores rendimientos, como se demuestra para el caso de las hidrotalcitas calcinadas con las que se obtiene un mayor rendimiento, las cuales tienen este tipo de característica.
3. Tanto las áreas específicas elevadas, como un incremento de la temperatura de reacción mostraron ser necesarias para obtener un mayor rendimiento durante la reacción. Fue también evidente que un pre secado de la muestra se traduce en un incremento del rendimiento.
4. Se recomienda realizar una síntesis en condiciones más estables en los casos de las muestras HTS 2 y HTS 4 con el fin de mejorar sus propiedades. Otro factor se puede atribuir a la saturación de los sitios activos por compuestos  $\text{OH}^-$  o carbonatos que impiden la interacción de los reactivos con el catalizador y así, aumentar la formación del producto deseado.
5. También es recomendable, realizar un estudio tanto de la basicidad Lewis como Brönsted, mediante la adsorción de  $\text{CO}_2$ , para correlacionar la actividad mostrada con estas propiedades que son los sitios activos para esta reacción y ver si las variaciones que tenemos se relacionan con esto.
6. En vista de la necesidad de tener una mejor identificación de los productos de reacción se sugiere efectuar también un análisis de RMN.

## 8. Apéndice

### Fundamentos de las técnicas de caracterización utilizadas

#### 8.1 Análisis Térmicos

##### 8.1.1 Análisis Termogravimétrico (ATG)

Este análisis cuantifica la masa de la muestra en función del aumento de la temperatura bajo una atmósfera de aire,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  o Ar; esta variación se registra continuamente la pérdida de masa de una muestra. Esta elevación de la temperatura provoca el movimiento molecular, atómico o iónico, los cuales producen cambios en la estructura, sinterización, fusión o sublimación; en el caso de que las fuerzas intramoleculares sean menores que las fuerzas intermoleculares la muestra se descompone.

Los principales factores que influyen en la forma y posición de la curva de pérdida de peso son: la velocidad de calentamiento, la atmósfera utilizada, la geometría del portamuestras y del horno, la cantidad de muestra y el tamaño de partícula. En el caso de la cantidad de muestra se puede afectar en la homogeneidad del calentamiento, que tiene como consecuencia una variación en las condiciones de la pérdida de peso. En cuanto al tamaño de partícula y su empaquetamiento influyen en una forma similar. Pues el calor producido o absorbido en la descomposición también puede afectar, pues puede variar la temperatura de alguna zona de la muestra.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

El registro de estos datos proporciona información sobre los procesos asociados a la pérdida o ganancia de peso de la muestra, éstos pudieran ser deshidroxilación de la superficie, descomposición, reacciones como la oxidación o reducción o cambios de fase entre otros.<sup>60</sup>

##### 8.1.2 Análisis Térmico diferencial (ATD)

En este análisis la muestra y el material de referencia se someten a una variación de temperatura. Éste mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, en función del tiempo o de la temperatura alcanzada en cada momento.

Es una técnica cualitativa que permite detectar si se dan procesos endotérmicos o exotérmicos en la muestra, asociados también a cambios de fase, reacción, entre otros. Además de proporcionar la temperatura a la que se dan dichos procesos.

Para determinar si se trata de un proceso endotérmico, la temperatura de la muestra  $T_s$  sufre un retraso respecto a la de referencia  $T_r$ , mientras continua el programa de calentamiento. Cuando se trata de un proceso exotérmico ocurre lo contrario. <sup>61</sup>

## 8.2 Espectrometría Absorción Atómica (AA)

Es un método que permite la identificación de 70 metales y no metales; es aplicable prácticamente a todo tipo de muestras.

Para poder analizar un elemento es necesario que éste se encuentre en su forma libre: es por ello que la muestra se lleva a una temperatura de al menos 2000 °C, esto con el fin de que se disocien las combinaciones químicas en las que se encuentran los elementos presentes en la muestra. Posteriormente, se realiza una cuantificación global de cada elemento sin que se distingan las diferentes estructuras en las que se encontraba antes del este proceso.

El dispositivo utilizado más comúnmente, está formado por un quemador que es alimentado por una mezcla gaseosa de comburente/combustible. La solución acuosa de la muestra se nebuliza para posteriormente introducirla en la llama a caudal constante.

La concentración de la muestra se deduce de la medida de la absorbancia de la luz por los átomos de los elementos que quedan en el estado fundamental cuando son irradiados por una fuente luminosa.

Para realizar esta determinación de los elementos se puede relacionar su concentración con la intensidad de la absorción. Esta absorbancia correspondiente al elemento de estudio depende del número de átomos  $N_0$  que quedan en el estado fundamental en el trayecto óptico. Posteriormente se procede a realizar medidas de comparación con disoluciones patrón.

Se rige por la Ley de Lambert-Beer:

$$A = k_{\lambda} \cdot c$$

Dónde:

**A:** absorbancia, **c:** concentración del elemento y  **$k_{\lambda}$ :** coeficiente característico de cada elemento para la longitud de onda seleccionada.

La determinación se realiza cuando el equipo registra la absorbancia mediante las intensidades transmitidas en ausencia y en presencia de la muestra. Cabe mencionar, que para poder realizar el análisis tenemos que tener una tendencia lineal que sólo se consigue a bajas concentraciones (3 ppm). En la mayoría de los métodos se establece

previamente una recta de calibración a partir de disoluciones sintéticas de concentraciones crecientes de anualito.<sup>62</sup>

### 8.3 Difracción de Rayos-X (DRX)

Los rayos-X son una irradiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por las transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos del átomo. El intervalo utilizado se encuentra en la región de 0.1 Å a 25 Å.

Cuando los rayos-X son dispersados por el arreglo ordenado de un cristal, se dan lugar a diversos tipos de interferencias que son destructivas y constructivas entre los rayos que se están dispersando.

Esta interacción de los rayos-X con la materia principalmente ocurre mediante dos procesos: a) Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, estos constituyen a la radiación dispersada con la misma longitud de onda que la radiación incidente, origina el fenómeno de la difracción. b) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la transmitancia de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

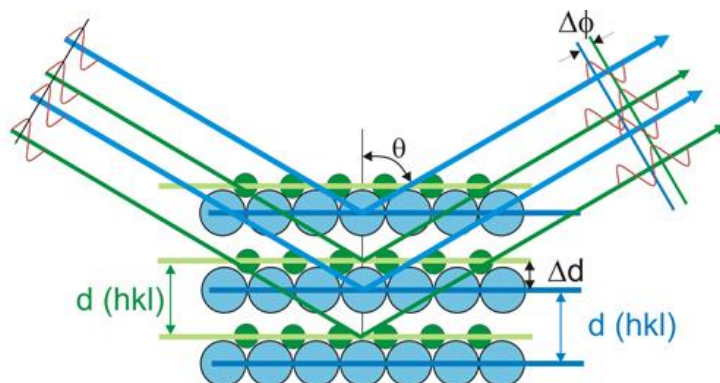
Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda como lo muestra la siguiente relación denominada Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Dónde:

**n**: número entero,  **$\lambda$** : longitud de onda de los rayos X, **d**: distancia interplanar,  **$\theta$** : ángulo entre los rayos incidentes.



**Figura 48. Difracción de Rayos-X producida por un cristal**

Es por ello que la difracción es un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva, pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados. La dispersión de los rayos-X por un átomo es la resultante de la dispersión por cada electrón.

La difracción de rayos-X de polvo cristalino es un método que proporciona la identificación cualitativa y cuantitativa de compuestos cristalinos en una muestra de tipo sólido. Este método se basa en que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único.<sup>63</sup>

### 8.3.1 Cálculo del tamaño de cristal

Por medio de este método podemos obtener el tamaño de cristal de la muestra por medio de la Ecuación de Scherrer la cual se define de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

$\tau$ : tamaño del cristal,  $K$ : factor de forma 0.89,  $\lambda$ : longitud de onda de rayos-X,  $\beta$ : línea media del pico de mayor intensidad,  $\theta$ : ángulo de Bragg. <sup>64</sup>



## 8.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Esta técnica se realiza mediante un barrido, que es generado mediante un rastreo programada de un haz de electrones de energía elevada que producen diversos tipos de señales en la superficie del sólido. <sup>63</sup>

De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores específicos para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en una pantalla. El barrido del haz está sincronizado con el barrido del tubo de rayos catódicos (TRC) y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el TRC.

El mecanismo por el cual la imagen es magnificada es de la siguiente manera: la zona barrida por el haz de electrones sobre la muestra es menor que la región mostrada en la pantalla. La magnificación lineal está dada por la relación entre la longitud barrida sobre la muestra ( $l$ ) y la longitud del barrido sobre el tubo de rayos catódicos (TRC):

La interacción haz incidente-muestra produce una variedad de señales, las cuales brindan distinta información sobre la superficie de la muestra. Dichas señales pueden ser captadas por sus correspondientes detectores.

### 8.4.1 Volumen de excitación primaria

Cuando un haz de electrones choca contra una muestra, los electrones incidentes penetran en el material una distancia que es directamente dependiente de la energía del haz e inversamente dependiente del número atómico de los átomos que componen la muestra.

La profundidad de penetración y el volumen de excitación aumentan con el incremento de la energía del haz incidente y decrece con el incremento del número atómico.

Una muestra compuesta por átomos de alto número atómico tendrá más partículas disponibles para detener la penetración del haz, que un material compuesto de elementos de bajo número atómico. Con el incremento de la energía del haz los electrones pueden penetrar más profundamente en la muestra, por lo tanto, el volumen de excitación aumenta su diámetro y profundidad. Esto provocará una pérdida del detalle de la estructura superficial en la imagen debido al incremento de la generación de señales adicionales llamadas ruido. Esta es una de las razones por

las cuales el voltaje de aceleración es uno de los elementos limitantes de la resolución en el MEB.

## 8.4.2 Naturaleza de la interacción

En el volumen de excitación primaria, ocurren interacciones que generan señales tales como: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos-X característicos, electrones Auger, catodoluminiscencia, etc.

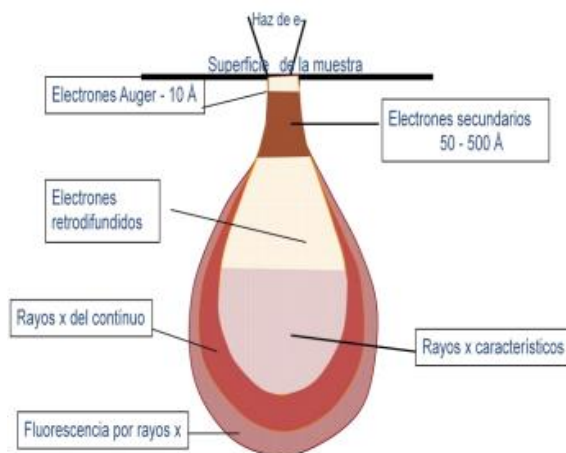
**Electrones secundarios:** son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas. Poseen baja energía (50 eV). Dan una imagen de la morfología superficial de la muestra.

**Electrones retrodispersados:** provienen de las interacciones elásticas y, por lo tanto, tienen alta energía. Estos electrones tienen energías cercanas a la del haz incidente. Pueden interactuar con átomos de la muestra para generar electrones secundarios y los otros tipos de señales. Son empleados para obtener imágenes de contraste por número atómico y contraste topográfico.

**Rayos-X característicos:** Este tipo de señal; se produce cuando un electrón de un orbital interno de un átomo es desalojado por un electrón del haz incidente. La vacancia es llenada con un electrón de un orbital más externo. En este salto el exceso de energía es liberado en forma de radiación electromagnética (rayos-X). Cada orbital tiene una cantidad discreta de energía que es característica para cada elemento. Por lo tanto, la diferencia de energía entre orbitales es también una cantidad discreta y característica de un átomo en particular.

**Electrones Auger:** Cuando un electrón de una capa externa llena una vacancia de una capa más interna, el exceso de energía puede inducir la eyección de un electrón de una órbita externa; convirtiendo esta energía en energía cinética. La energía de este electrón es aproximadamente igual a la diferencia de energía entre los orbitales involucrados en la transición. Esta técnica es más adecuada que la espectroscopia de rayos-X para los estudios de muestras de bajo número atómico.

**Catodoluminiscencia:** Es la emisión de fotones en longitudes de onda en los rangos del ultravioleta, visible o infrarrojo, para disipar el exceso de energía que se genera en la transición electrónica entre orbitales. Esta técnica permite realizar estudios de concentración de impurezas en un material. <sup>65</sup>



**Figura 49. Tipos de electrones generados**

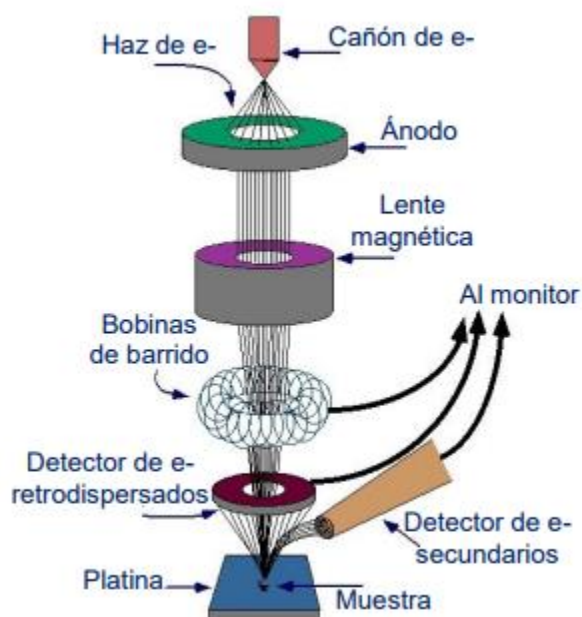
### 8.4.3 Instrumentación

El microscopio electrónico cuenta con sistemas de lentes de condensador y objetivo de tipo magnético los cuales sirven para reducir la imagen en la zona de paso a un tamaño de un haz sobre la muestra de 5 a 200 nm. Por otro lado, el sistema de lentes condensadoras son las responsables de que el haz de electrones llegue a las lentes del objetivo que son las encargadas del tamaño del haz de electrones que incide sobre la superficie de la muestra.

Otra parte importante son los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección "x" a lo largo de la muestra y el otro lo desvía en dirección "y". Este es controlado mediante una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido, variando esta señal, el haz de electrones se mueve siguiendo una tendencia de línea recta a todo lo largo de la muestra; una vez terminado el barrido se utiliza el otro par de bobinas para que se desvíe el haz ligeramente. La señal que produce la muestra puede ser codificada y almacenada en forma digital.

La imagen de la muestra se obtiene utilizando la salida de un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado con el tubo de rayos catódicos.

La relación inversa entre el aumento y la anchura del barrido en la muestra implica que si el haz de electrones fuera focalizado en un punto infinitamente pequeño podría proporcionar un aumento infinito. Pero debido a otros factores este intervalo de aumento va desde  $\times 10$  a  $\times 100\,000$ .



**Figura 50. Esquema de un Microscopio electrónico de Barrido (MEB)**

Alguna de sus aplicaciones es que proporciona información sobre la morfología y topografía de la superficie de los sólidos, las cuales pueden aportar información sobre las propiedades de la superficie.

## **8.5 Fisisorción de Nitrógeno**

La técnica de fisisorción de  $N_2$  es una de las más utilizadas para determinar las propiedades texturales de sólidos como son: el área específica y la distribución de tamaño de poros y el volumen de poro, como parámetros importantes en la caracterización de un sólido. Para que las medidas con esta técnica sean fiables se deben conocer los mecanismos de fisisorción, así como su dependencia con la porosidad.

### **8.5.1 Descripción cualitativa de un sólido poroso**

Cualquier material que contenga cavidades, canales o intersticios puede ser considerado como poroso, su clasificación de los poros va de acuerdo a su disponibilidad a un fluido externo:

**Poros cerrados:** totalmente aislados de sus vecinos. Influyen propiedades macroscópicas como la densidad, fortaleza mecánica y conductividad térmica, pero son inactivos en procesos como flujo de fluidos y adsorción de gases.

**Poros abiertos:** poseen canales continuos de comunicación con la superficie externa del material

Con base en su geometría:

**Poros cilíndricos:** en alúmina y óxido de magnesio.

**Poros en forma de rendija o hendidura:** en carbones activados y arcillas.

**Espacios o huecos entre esferas de sólido conectadas:** en sílice y otros sólidos obtenidos a partir de geles.

**Poros en forma de bote de tinta (ink-bottleshaped):** el cuerpo del poro es mayor que su boca.

**Poros en forma de embudo (funnelshaped):** contrario al anterior.

Con base en su tamaño, la IUPAC reconoce tres tipos de poros:

**Macroporos:** tamaño de poros superior a 50 nm.

**Mesoporos:** tamaño comprendido entre 2 – 50 nm.

**Microporos:** tamaño de poros inferior a 2 nm.

## 8.5.2 Isotermas de adsorción

En el caso de las isotermas, se obtienen dentro del rango de presión relativa ( $P^\circ$ ) de 0 a 1, siendo la presión relativa el cociente entre la presión del sistema y la presión de saturación. A presiones cercanas a 1 se produce la condensación del nitrógeno dentro de los poros, lo cual se refleja en un incremento elevado de la cantidad de nitrógeno adsorbido. Siendo esto, particularmente muy evidente en los materiales mesoporosos y macroporosos.

La forma de las isotermas (Figura 51) provee información sobre la naturaleza de la adsorción, adsorbato y adsorbente. La clasificación es la siguiente:

**Tipo I o isoterma de Langmuir:** corresponde a una adsorción en monocapa. Se caracteriza por un alto grado de adsorción a presiones relativas muy bajas y es característica de los materiales microporos. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimisorción.

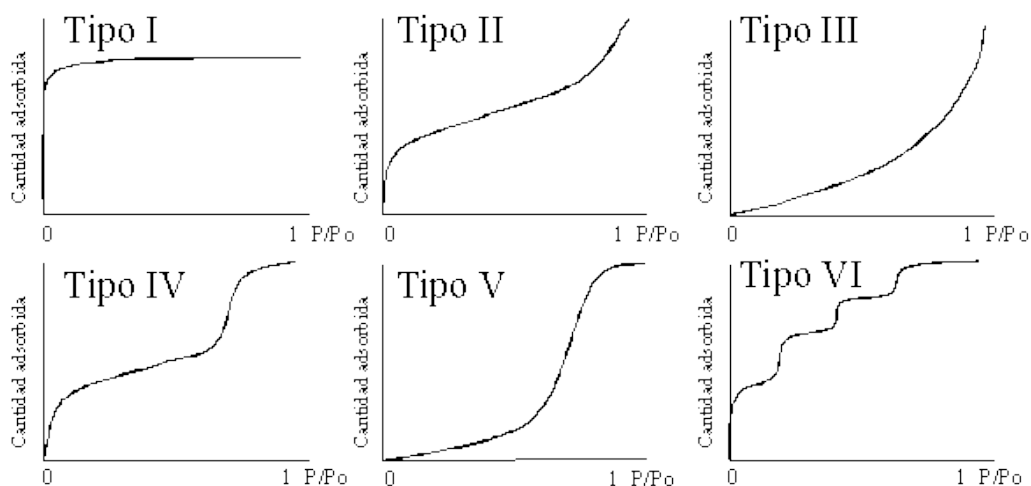
**Tipo II:** es indicativa de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más. Esta frecuentemente asociada a sólidos no porosos o macroporosos.

**Tipo III:** corresponde a sólidos macro y mesoporosos. Esta isoterma sigue un incremento exponencial a medida que la presión relativa se aproxima a uno, esto se debe a que a medida que la presión del gas aumenta, comienza la condensación en multicapas y ocurre la adsorción.

**Tipo IV:** posee un comportamiento parecido a la isoterma tipo II, con la diferencia de que la condensación ocurre a presiones relativas más bajas y es característica de sólidos mesoporosos.

**Tipo V:** es similar a la isoterma tipo III, pero en este caso la condensación capilar ocurre a presiones relativas intermedias, lo cual indica que se trata de sólidos mesoporosos.

**Tipo VI:** raramente se presenta, indicando un sólido no poroso, con una superficie completamente uniforme.



**Figura 51. Clasificación de las isothermas**

### 8.5.3 Lazos de Histéresis

El fenómeno de histéresis se manifiesta cuando la isoterma de adsorción no coincide con la isoterma de desorción. Esto se debe a la presencia de microporos en la superficie, que provoca condensación capilar del adsorbato y entonces, la desorción se lleva a cabo bajo la presión del líquido puro  $P^0$ . Un sólido mesoporoso real está compuesto por una colección interconectada de poros de diferentes formas y tamaños.

Sin embargo, la mayoría de las isotermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC:

La **H<sub>1</sub>** presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí.

La isoterma tipo **H<sub>2</sub>** se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un “plateau” (meseta) pronunciado.

Las de los tipos **H<sub>3</sub>** y **H<sub>4</sub>** no presentan un “plateau” a presiones altas, por lo que a veces es dificultoso determinar la rama de desorción.

A su vez, cada una de estas isotermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas, por ejemplo, la isoterma **H<sub>1</sub>** es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes.

La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílice gel) producen la isoterma tipo **H<sub>2</sub>**, siendo la más común.

Los lazos tipo **H<sub>3</sub>** y **H<sub>4</sub>** se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placas paralelas (slit-shaped), como lo son las arcillas pilareadas. La isoterma tipo **H<sub>4</sub>** también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos.

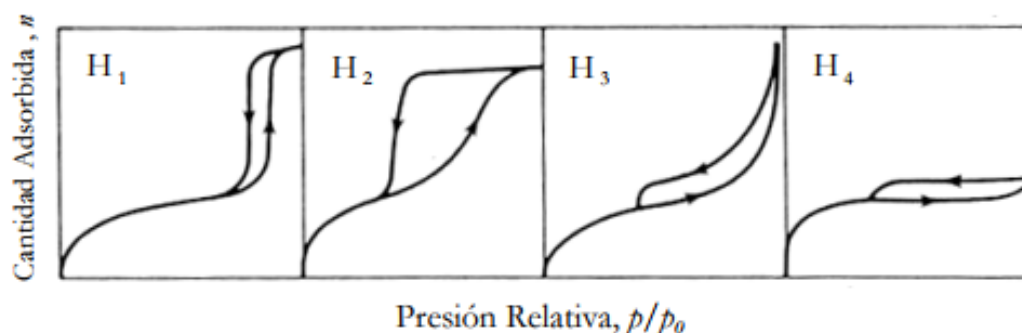


Figura 52. Tipos de lazos de histéresis

## 8.5.4 Método BET

La isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisisorción sobre la inicial, motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Si se admite la posibilidad de formación de multicapas, el crecimiento sería indefinido hasta producirse la condensación del gas.

La isoterma más usada para analizar la adsorción en multicapas se debe a Brunauer, S.; Emmett, P. y Teller, E. (1938) denominada isoterma BET. Para su deducción se parte de tres supuestos:

1. Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes.
2. La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
3. Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

El objetivo es calcular la relación entre el número total de moléculas adsorbidas ( $n$ ) y el número total de centros de adsorción ( $n_0$ ). A diferencia de la isoterma de Langmuir, ahora el número de moléculas adsorbidas no coincide con el de posiciones ocupadas, ya que puede haber posiciones con más de una molécula. El grado de recubrimiento ya no valdrá entre 0 y 1 sino entre 0 e infinito. Para su cálculo, de forma equivalente a la deducción de la isoterma de Langmuir, se establece la condición de equilibrio para cada una de las capas formadas, definiendo el número de posiciones de adsorción con  $j$  moléculas adsorbidas ( $s_j$ ). Para este cálculo se define la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V_a (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

Dónde:

**$V_a$ :** cantidad de gas adsorbido a la presión  $P$ ,  **$V_m$ :** cantidad de gas adsorbido cuando toda la superficie está cubierta por una capa monomolecular del gas;  **$C$ :** constante y  **$P_0$ :** presión de saturación del gas.

Al representar gráficamente  $P/V (P_0 - P)$  frente a  $P/P_0$  se obtendrá una línea recta, a partir de la cual (pendiente y ordenada en el origen) se deducirán los correspondientes valores de  $V_m$  y  $C$ .

Una forma de obtener  $V_m$ , si el codo de la isoterma es suficientemente pronunciado ( $C$  es superior a 100), consiste en medir el volumen adsorbido en un punto cualquiera



en el intervalo de presiones relativas de 0.2 a 0.3. Normalmente, el intervalo de presiones relativas en el que se puede aplicar la ecuación BET va desde 0.05 hasta 0.35, aunque dicho intervalo puede variar mucho dependiendo de las características del adsorbente, llegando incluso a que, una vez superada la linealidad a bajas presiones relativas.

Brunauer menciona que la ecuación BET no es aplicable por debajo de presiones relativas de 0.05 por la existencia de heterogeneidades superficiales, ni por encima de 0.35 debido a la existencia de fenómenos de condensación capilar, aspectos que no se contemplan en las bases de la teoría.<sup>66</sup>

## 8.6 Métodos Cromatográficos

### 8.6.1 Cromatografía en Placa Fina

La cromatografía en capa fina (en inglés thin layer chromatography o TLC) es una técnica analítica rápida y sencilla. Permite determinar el grado de pureza de un compuesto, la efectividad de una etapa de purificación, comparar muestras, realizar el seguimiento de una reacción.

La muestra a analizar se deposita cerca de un extremo de una lámina de plástico o aluminio que previamente ha sido recubierta de una fina capa de adsorbente (fase estacionaria). Entonces, la lámina se coloca en una cubeta cerrada que contiene uno o varios disolventes mezclados (eluyente o fase móvil). A medida que la mezcla de disolventes asciende por capilaridad a través del adsorbente, se produce un reparto diferencial de los productos presentes en la muestra entre el disolvente y el adsorbente.

Los dos adsorbentes (fase estacionaria) más utilizados son el gel de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ambas de carácter polar. La alúmina anhidra es el más activo de los dos, es decir, es el que retiene con más fuerza a los compuestos; por ello se utiliza para separar compuestos relativamente apolares (hidrocarburos, haluros de alquilo, éteres, aldehídos y cetonas). El gel de sílice, por el contrario, se utiliza para separar sustancias más polares (alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos). El proceso de adsorción se debe a interacciones intermoleculares de tipo dipolo-dipolo o enlaces de hidrógeno entre el soluto y el adsorbente. El adsorbente debe ser inerte con las sustancias a analizar y no actuar como catalizador en reacciones de descomposición. El adsorbente interacciona con las sustancias mediante interacción dipolo-dipolo o mediante enlace de hidrógeno si lo presentan. El orden de elución de un compuesto se incrementa al aumentar la polaridad de la fase móvil o eluyente. Este puede ser un disolvente único o dos miscibles de distinta polaridad.<sup>62</sup>

### 8.6.1.1 Determinación del R<sub>f</sub>

La retención se lleva a cabo en base a la competencia que se establece entre el soluto a separar y la fase móvil por adsorberse a los centros activos polares de la fase estacionaria. Así, las moléculas de soluto se encuentran adsorbidas en la fase estacionaria y a medida que se produce la elución van siendo desplazadas por la fase móvil.

La retención y la selectividad en la separación dependen de los valores respectivos de las constantes de los diferentes equilibrios químicos que tienen lugar, que están en función de:

**La polaridad del compuesto:** determinada por el número y naturaleza de los grupos funcionales presentes. Los solutos más polares quedarán más retenidos puesto que se adsorben más firmemente a los centros activos de la fase estacionaria, mientras que los no polares se eluirán con mayor facilidad.

**Naturaleza del disolvente:** un aumento en la polaridad del disolvente facilita su desplazamiento en la placa.

La relación entre las distancias recorridas por el soluto y por el eluyente desde el origen de la placa se conoce como R<sub>f</sub>, y tiene un valor constante para cada compuesto en unas condiciones cromatográficas determinadas (adsorbente, disolvente, tamaño de la cubeta, temperatura, etc.). Debido a que es imposible reproducir exactamente las condiciones experimentales, la comparación de una muestra con otra debe realizarse eluyendo ambas en la misma placa.

Para calcular el R<sub>f</sub> se aplica la siguiente expresión:

$$R_f = \frac{\text{Distancia recorrida por el compuesto (X)}}{\text{Distancia recorrida por el eluyente (Y)}}$$

La distancia recorrida por el compuesto se mide desde el centro de la mancha (Figura 53), si es muy grande se obtendrá un valor erróneo del R<sub>f</sub>.

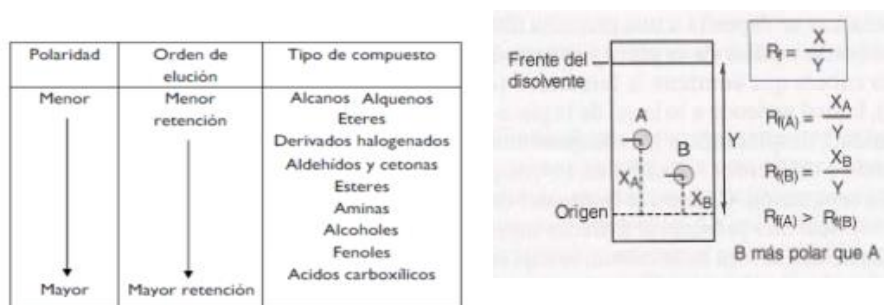


Figura 53. Consideraciones para el cálculo del R<sub>f</sub>

Se recomienda elegir un eluyente en el que los componentes de la mezcla presenten un  $R_f$  medio en torno a 0.3-0.5. Para compuestos poco polares, se debe utilizar un disolvente apolar como el hexano. En el caso de compuestos con polaridad media, se aconseja utilizar mezclas hexano/acetato de etilo en distintas proporciones. Los productos más polares, requieren disolventes más polares como mezclas de diclorometano/metanol en distintas proporciones.

### **8.6.1.2 Revelado de Placas**

La mayoría de las placas de cromatografía llevan un indicador fluorescente que permite la visualización de los compuestos activos a la luz ultravioleta (254 nm). El indicador absorbe la luz UV y emite luz visible. La presencia de un compuesto activo en el UV evita que el indicador absorba la luz en la zona en la que se encuentra el producto, y el resultado es la visualización de una mancha en la placa que indica la presencia de un compuesto. En el caso de compuestos que no absorben luz UV, la visualización (o revelado) del cromatograma requiere utilizar un agente revelador. Este tiene que reaccionar con los productos adsorbidos proporcionando compuestos coloreados. <sup>62</sup>

## **8.6.2 Cromatografía de Gases (CG)**

En esta técnica de separación se hace pasar el analito en forma gaseosa a través de la columna por una fase móvil gaseosa, llamada gas portador.

Esta técnica es de las más utilizadas, pues tiene una gran capacidad y sensibilidad en el análisis de compuestos volátiles. En este sentido su utilización está restringida a la separación de compuestos con un peso molecular menor de 1000 a una temperatura máxima de operación de 400 °C, estas condiciones garantizan la estabilidad térmica de la muestra.

### **8.6.2.1 Detector de Ionización de Llama (FID por sus siglas en inglés)**

El detector de ionización de llama es uno de los detectores más utilizados y uno de los más aplicables. En un quemador, el efluente de la columna se mezcla con hidrógeno y con aire para luego encenderse eléctricamente. La mayoría de los compuestos orgánicos, cuando se pirolizan a la temperatura de una llama de hidrógeno/aire, producen iones y electrones que pueden conducir la electricidad a través de la llama. Entre el extremo del quemador y un electrodo colector situado por encima de la

llama, se aplica una diferencia de potencial de unos pocos cientos de voltios, y para la medición de la corriente que resulta (10-12 A) se utiliza un amplificador operacional de alta impedancia. La ionización en la llama de los compuestos que contienen carbono no es un proceso bien establecido, aunque se observa que el número de iones que se produce es aproximadamente igual al de átomos de carbono transformados en la llama. El detector de ionización de llama debido a que es un detector que responde al número de átomos de carbono que entra en el detector por unidad de tiempo, es un detector sensible a la masa, más que un sistema sensible a la concentración. Además, el detector es insensible a los gases no combustibles como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , y  $\text{NO}_x$ . Una desventaja del detector de ionización de llama es que se trata de un detector destructivo de la muestra.

### **8.6.2.2 Fase Estacionaria**

En una columna cromatográfica de gas-líquido las propiedades deseables para una fase líquida inmovilizada incluyen: baja volatilidad, donde el punto de ebullición del líquido debe ser al menos 100 °C mayor que la temperatura de trabajo máxima de la columna), estabilidad térmica, químicamente inerte y que las características de disolvente sean tales que los valores de “k” y “a” de los solutos a resolver estén dentro de un intervalo conveniente.

El tiempo de retención de un soluto en una columna depende de su coeficiente de distribución, el cual a su vez está relacionado con la naturaleza química de la fase estacionaria; es por ello que, para ser útil en cromatografía gas-líquido, el líquido inmovilizado ha de originar diferentes coeficientes de distribución para los distintos solutos.

Además, estos coeficientes no deben ser ni extremadamente grandes ni extremadamente pequeños, dado que los primeros producen tiempos de retención prohibitivamente largos y los últimos dan como resultado tiempos tan cortos que las separaciones son incompletas. Para que una especie tenga un tiempo de residencia razonable en la columna, debe poseer cierto grado de compatibilidad (solubilidad) con la fase estacionaria.

### **8.6.2.3 Índice de Retención**

El índice de retención para un soluto dado puede deducirse del cromatograma de una mezcla del soluto y de al menos dos alcanos normales de cadena lineal que tengan unos tiempos de retención tales, que el del soluto considerado quede entre los mismos. En el caso de los alcanos normales son los patrones en los que se basa la

escala de índices de retención, ya que, el índice de retención para un alcano normal es igual a 100 veces el número de carbonos del compuesto sin considerar el relleno de la columna, la temperatura u otras condiciones cromatográficas.

El índice de retención para todos aquellos compuestos que no sean alcanos normales varía, a menudo varios cientos de unidades de índice de retención, con las variables de la columna. Es bien conocido que en una serie homóloga al representar el logaritmo del tiempo de retención ajustado frente al número de átomos de carbono se obtiene una gráfica lineal.

Estos se deducen por interpolación a partir de un cromatograma de una mezcla del soluto de interés y dos o más alcanos patrón. Este índice para un alcano normal es independiente de la temperatura y del relleno de la columna. El sistema de índices de retención tiene la ventaja de basarse en materiales de referencia disponibles fácilmente.<sup>63</sup>

## 8.7 Espectrofotometría de Masas

Esta espectroscopia está basada en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 900 MHz, en cuyo proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos, que se encuentran en un intenso campo magnético, con la finalidad de que aparezcan los estados de energía de los núcleos.

Normalmente se utiliza para la elucidación de estructuras de las especies químicas y la determinación cuantitativa de las especies absorbentes. <sup>63</sup>

## 8.8 Espectroscopia Infrarroja (IR)

La región del infrarrojo conjunta una gran variedad de métodos no destructivos de identificación y determinación basados en la absorción y reflexión, por parte de la muestra, de radiaciones electromagnéticas comprendidas entre 1 – 50  $\mu\text{m}$  <sup>61</sup>. La banda espectral se divide en tres zonas: IR cercano: 12800 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ , IR medio: 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ ; IR lejano: 400 - 10  $\text{cm}^{-1}$ , siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas <sup>62</sup>. El de mayor interés de análisis es el IR medio, ya que se utiliza para la identificación de moléculas orgánicas, pues permite registrar una especie de huella digital de cada compuesto <sup>67</sup>.

En la zona de IR cercano y medio, la absorción de la radiación por la materia tiene su origen en la interacción entre las radiaciones de la fuente luminosa y los enlaces químicos. En esta zona se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas

vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético correspondiente al IR con longitudes de onda comprendidas entre  $1300$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción <sup>63</sup>.

### 8.8.1 Espectro Infrarrojo

Un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula <sup>67</sup>.

La interacción de la radiación infrarroja con los estados vibracionales de una molécula sólo es posible si el vector eléctrico de la radiación incidente oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar molecular. Una vibración es infrarroja activa únicamente si se cumple esta condición.

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 \neq 0$$

Dónde:

**$\mu$ :** es el momento dipolar molecular y  **$q$ :** la coordenada normal que describe el movimiento de los átomos durante una vibración normal. Si la condición de la ecuación anterior se cumple (lo cual tiene que ver con la simetría de la molécula), entonces se dice que la vibración es permitida o activa en el espectro infrarrojo; si esta ecuación no se cumple, se dice que la vibración es prohibida o inactiva.

Si una molécula presenta un dipolo eléctrico permanente cuando sus núcleos se encuentran en la posición de equilibrio, entonces su momento variará periódicamente durante la vibración. De acuerdo a las leyes clásicas, la molécula debería emitir radiación electromagnética.

Ya que los niveles de energía son equidistantes, sólo se observará una línea en el espectro infrarrojo. Si el potencial de la molécula no corresponde exactamente al de

un oscilador armónico, entonces pueden presentarse transiciones con  $\Delta v = \pm 2$ ,  $\Delta v = \pm 3$ , etc. Estas transiciones, las cuales son generalmente muy débiles, son llamadas sobrearmónicos.<sup>68</sup>

## 8.8.2 Bandas características de compuestos orgánicos

Existe una correlación entre las posiciones de los máximos de absorción de ciertas bandas y la presencia de funciones orgánicas o de particularidades de estructura de las especies examinadas. Esta propiedad está correlacionada con el conjunto de átomos que conservan una misma frecuencia de vibración en la molécula orgánica, sin importar a la molécula que esté unida.

Para un determinado enlace, la constante de elasticidad  $k$  varía poco de una molécula a otra. Además, la masa reducida tiende hacia un valor límite, específica para cada uno, ya que las masas moleculares aumentan.

Los movimientos moleculares más conocidos son las vibraciones de elongación (simétrica y asimétrica) y las vibraciones de deformación angulares. Por otro lado, en la parte del espectro debajo de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , las bandas de absorción son muchas y específicas para cada compuesto. Las vibraciones de deformación de enlaces y de estructura resultan difíciles de ser interpretadas totalmente.

Para los compuestos orgánicos las bandas de absorción tienen por origen tanto las bandas armónicas como las bandas de combinación de vibraciones fundamentales de los enlaces CH, OH y NH, que se sitúan entre  $3000 - 3600\text{ cm}^{-1}$ . Para los compuestos carbonílicos, se presenta el segundo armónico de la vibración fundamental del C=O, y que el primero se encuentra hacia  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de combinación resultantes de la interacción de dos a más modos de vibración para un mismo grupo funcional, se superponen a las anteriores. La energía de la transición es aproximadamente la suma de aquellas que la han originado <sup>67</sup>.

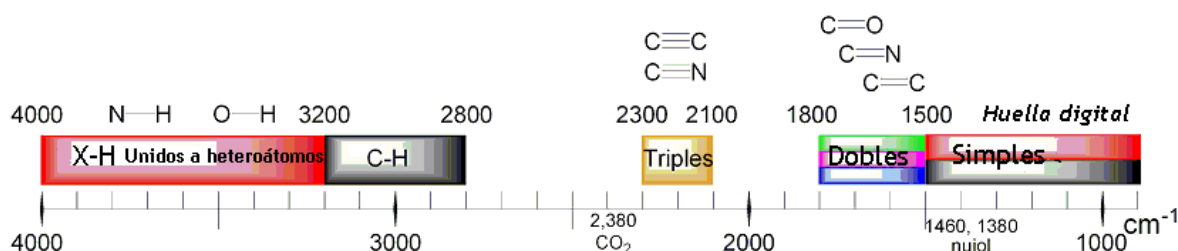


Figura 54. Principales longitudes de onda de compuestos orgánicos



## 8.9 Microondas

La aceleración de las reacciones por exposición a las microondas resulta de la agitación e interacción de las moléculas en el medio de reacción, lo que lleva a generar los efectos térmicos y a otros efectos específicos (no puramente térmicos). Claramente, una combinación de estas dos contribuciones en el medio de reacción puede ser la responsable de los efectos que se observan.

Los efectos térmicos (calentamiento dieléctrico) pueden resultar de una polarización dipolar como consecuencia de las interacciones dipolo-dipolo de las moléculas polares con el campo electromagnético. Originando la disipación de energía como calor, como un resultado de la agitación y fricción intermolecular de las moléculas por el cambio de los dipolos y su orientación mutua en cada alteración del campo eléctrico a muy alta frecuencia (2450 MHz).

Esta disipación de energía en el centro de los materiales da lugar a una temperatura mucho más uniforme que el desarrollado mediante el calentamiento clásico. Procedimientos térmicos clásicos son: conducción, convección, radiación entre otros, que juegan un papel secundario en el equilibrio después de la temperatura.

En esta gama de frecuencia de polarización carga-espacio puede también ocurrir y puede ser de gran importancia en los semiconductores, porque afecta los materiales que contienen electrones libres de conducción. Este fenómeno es esencial para el calentamiento de partículas sólidas, más o menos magnéticas.

Para los productos líquidos (disolventes), solamente las moléculas polares absorben selectivamente las microondas, porque las moléculas no polares son inertes a las microondas al perder su dieléctrico. En este contexto de absorción eficiente de las microondas, también ha quedado demostrado que los puntos a los que hierven pueden ser más altos cuando los disolventes se someten a la radiación con microondas que cuando se les energiza con calentamiento convencional; este efecto se le llama efecto de sobrecalentamiento <sup>69</sup>.

### 8.9.1 La polaridad

El efecto de calentamiento se alcanza como resultado de la interacción del componente del campo eléctrico de la onda con las partículas cargadas en el material. Los dos efectos responsables del calentamiento son resultantes de esta interacción. Si las partículas cargadas son libres de viajar a través del material, es posible que una corriente resultante por inducción viaje en fase con el campo.



Por otra parte, las partículas cargadas están ligadas en regiones específicas del material; la componente del campo eléctrico puede causar en ellas movimiento hasta originar fuerzas de oposición para lograr el balance eléctrico. El resultado es una polarización dipolar en el material. La conducción y la polarización dipolar pueden presentarse durante el calentamiento bajo radiación de microondas.

### 8.9.2 Empleo de irradiación de microondas en síntesis químicas

Entre estos dos extremos, la región de microondas posee frecuencias que permiten dar respuesta a los dipolos. La frecuencia de la radiación de microondas es suficientemente baja para que los dipolos tengan tiempo para responder al campo alternante, y de esta manera rotar, pero suficientemente alta para que la rotación no se presente precisamente siguiendo el campo. Como los dipolos se reorientan para alinearse con el campo, un campo variable, existe una diferencia de fase entre la orientación del campo y del dipolo. Esta diferencia de fase causa pérdida de energía del dipolo debido a las colisiones al azar con las moléculas vecinas, dando lugar a un calentamiento.

### 8.9.3 Aplicación de las microondas a la química orgánica

El uso de muestras con radiación de microondas en la síntesis orgánica se ha incrementado. Dentro de las aplicaciones en este campo se pueden resaltar:

**Síntesis a presión atmosférica:** los hornos de microondas proveen una alternativa limpia y barata a los baños convencionales de aceite. Las reacciones pueden ser realizadas a presión atmosférica en condiciones de reflujo. El desarrollo de reacciones a la misma temperatura bajo condiciones de calentamiento convencional y de radiación de microondas, reporta un incremento en la velocidad de reacción bajo éstas últimas.

**Síntesis orgánica bajo presión:** la naturaleza del acoplamiento entre la fuente de microondas y la muestra permite el calentamiento directo del disolvente contenido en un recipiente transparente a las microondas. La mejoría en la velocidad de reacción mostrada bajo radiación de microondas es incrementada por efecto de la presión sobre el punto de ebullición del solvente permitiendo que la reacción se realice a una temperatura mayor.<sup>70</sup>

## 9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Poliakoff, M.; Fitzpatrick, J. M.; Farren, T. R.; Anastas, P. T. *Science*. 2002, 297, 807.
2. Willis, M.; Chauhan, J.; Whittingham, W. A new reactivity pattern for vinyl bromides: cine-substitution via palladium catalyzed C-N coupling/Michael addition reactions. *Org. Biomol. Chem.* 2005, 3, 3094-3095.
3. Palomo, C.; Vera, S.; Mielgo, A.; Gómez-Bengoa, E. Highly efficient asymmetric Michael addition of aldehydes to nitroalkenes catalyzed by a simple trans-4-hydroxypropylamide. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 5984-5987.
4. Okino, T.; Hoashi, Y.; Furukawa, T.; Xu, X.; Takemoto, Y. Enantio- and diastereoselective Michael reaction of 1,3-dicarbonyl compounds to nitroolefins catalyzed by a bifunctional thiourea. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 119-125.
5. Ooi, T.; Ohara, D.; Fukumoto, K.; Maruoka, K. Importance of chiral phase-transfer catalysts with dual functions in obtaining high enantioselectivity in the Michael reaction of malonates and chalcone derivatives. *Organic Letters*. 2005, 7, 3195-3197.
6. Ding, R.; Katebzadeh, K.; Roman, L.; Bergquist, K. E.; Lindstrom, U. M. Expanding the scope of Lewis acid catalysis in water: Remarkable ligand acceleration of aqueous ytterbium triflate catalyzed Michael addition reactions. *J. Org. Chem.* 2006, 71, 352-355.
7. Hara, T.; Kanai, S.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. Highly efficient C-C bond forming reactions in aqueous media catalyzed by monomeric vanadate species in an apatite framework. *J. Org. Chem.* 2006, 71, 7455-7462.
8. Ebitani, K.; Motokura, K.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Kaneda, K. Reconstructed hydrotalcite as a highly active heterogeneous base catalyst for carbon-carbon bond formations in the presence of water. *J. Org. Chem.* 2006, 71, 5440-5447.
9. Ying, A.; Li, Z.; Yang, J.; Liu, S.; Xu, S.; Yan, H.; Wu, C. DABCO-based ionic liquids: Recyclable catalysts for aza-Michael addition of  $\alpha,\beta$ -unsaturated amides under solvent-free conditions. *J. Org. Chem.* 2014, 79, 6510-6516.
10. Fernández, M.; Urea, U.; Orbe, L.; Vicario, J. L.; Reyes, E.; Carrillo, L. Ethyl glyoxylate n-tosylhydrazone as sulfonyl-transfer reagent in base-catalyzed sulfa-Michael reactions. *J. Org. Chem.* 2014, 79, 441-445.
11. Kim, S.; Kang, S.; Kim, G.; Yunmi Lee, Y. Copper-catalyzed aza-Michael addition of aromatic amines or aromatic aza- heterocycles to  $\alpha, \beta$ -unsaturated olefins. *J. Org. Chem.* 2016, 81, 4048-4057.

12. Ueda, A.; Umeno, T.; Doi, M.; Akagawa, K.; Kudo, K.; Tanaka, M. Helical- peptide- catalyzed enantioselective Michael addition reactions and their mechanistic insights. *J. Org. Chem*, 2016, 81, 6343-6356.
13. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 1991, 11, 173-301.
14. Pansare, S. V.; Pandya, K. Simple diamine- and triamine-protonic acid catalysts for the enantioselective Michael addition of cyclic ketones to nitroalkenes. *Journal of the American Chemical Society*. 2006, 128(30), 9624–9625.
15. Halland, N.; Hansen, T.; Jørgensen, K. Organocatalytic asymmetric Michael reaction of cyclic 1,3-dicarbonyl compounds and  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones--a highly atom-economic catalytic one-step formation of optically active warfarin anticoagulant. *Angewandte Chemie*. 2003, 42(40), 4955–4957.
16. Solomons, G. *Química Orgánica*. Limusa. 2004, 903.
17. Carey, F. *Química Orgánica*. McGraw Hill. 2006, 792.
18. Noland W. E. The NEF Reaction. *Chem. Rev.* 1955, 55(1), 137 - 155.
19. Pinnick, H. W. The NEF reaction. *Org. React.* 1990, 38, 655-792.
20. Grierson, D. S.; Husson, H. P. *Comp. Org. Syn.* 1991, 6, 937-944.
21. Ballini, R.; Petrini, M. Recent synthetic developments in the nitro to carbonyl conversion (Nef reaction). *Tetrahedron*, 2004, 60(5), 1017-1047.
22. Ballini, R.; Bosica, G.; Fiorini, D.; Petrini, M. Unprecedented selective Nef reaction of secondary nitroalkanes promoted by DBU under basic homogeneous conditions. *Tetrahedron*. 2002, 43, 5233-5235.
23. Konovalov, J. *Russ. Phys. Chem. Soc.* 2, 1893, 6(1), 509.
24. McMurry J. E.; Melton J. Mild procedure for transforming nitro groups into carbonyls. Application to the synthesis of cis-jasmone. *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93(20), 5309 – 5311.
25. McMurry, J. E.; Melton J. New method for the conversion of nitro groups into carbonyls. *J. Org. Chem.* 1973, 38(26), 4367–4373.

26. Sun S. F.; Folliard J. T. The participation of water in the Nef reaction of aci-nitro compounds. *Tetrahedron*, 1971, 27, 323.
27. Broker, F. J.; Kainer, L. German Patent 2,024,282 (1970), to BASF AG, and UK Patent 1,342,020 (1971), to BASF AG.
28. Feitknecht, W. Zur kenntnis der doppelhydroxyde und basischen doppelsalze III. Über magnesium-aluminiumdoppelhydroxyd. *Helv. Chim. Acta*. 1942, 25,131-137.
29. Feitknecht, W. The formation of double hydroxyde between two-and trivalent metals. *Helv.Chim.* 1942, 25, 555.
30. Miyata, S.; Okada, A. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties – the systems  $Mg^{2+}$ - $Al^{3+}$ - $SO_4^{2-}$  and  $Mg^{2+}$ - $Al^{3+}$ - $CrO_4^{2-}$ . *Clays and Clay Minerals*. 1977, 25, 14-18.
31. Koteswara, R.; Gravelle, M.; Sanchez Valente, J.; Figueras, F. Activation of Mg/Al hydrotalcite catalysts for aldol condensation reactions. *Journal of Catalysis*. 1998, 173,115-121.
32. Pfeiffer, H.; Martínez de la Cruz, L.; Lima, E.; Flores J.; Vera, M. A.; Sánchez Valente, J. Influence of Mg/Al ratio on the thermokinetic rehydration of calcined Mg-Al layered double hydroxides. *J. Phys. Chem.* 2010, 114, 8485-8492.
33. Prince J. "Estudio de la influencia de la composición química y el proceso de síntesis en las propiedades fisicoquímicas de hidróxidos dobles laminares y sus derivados". Tesis de Doctorado. UAM-A, 2014
34. Prince, J.; Tzompantzi, F.; G. Mendoza D.; Hernández-Beltrán, F.; Sánchez Valente, J. Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al layered double hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015,163, 352-360.
35. Seftel, E. M.; Puscasub, M. C.; Mertens, M.; Cool, P.; Carja, G. Assemblies of nanoparticles of  $CeO_2$ -ZnTi-LDHs and their derived mixed oxides as novel photocatalytic systems for phenol degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014, 150(151), 157-166.
36. Rives, V. Layered double hydroxides: present and future; Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001.

37. Vaccari, A. Clays and catalysis: a promising future. *Applied Clay Science*. 1999, 14, 161-198.
38. Corma, A.; Bee Abd Hamid, S.; Iborra S.; Velty, A. Lewis and Bronsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. *Journal of Catalysis*. 2005, 234, 340-347.
39. Duan, X.; Evans, D. G. Layered double hydroxides; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, Germany. 2006.
40. Gastuche, M. C.; Brown, G.; Mortland, M. Mixed magnesium-aluminium hydroxides. *Clay Minerals*. 1967, 7, 177-192.
41. Costantino, U.; Marmottini, F.; Nocchetti, M.; Vivani R. New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds characterization and properties of the obtained materials. *Eur. J. Inorg. Chem*. 1998, 1439-1446.
42. Boehm, H. P.; Steinle, J.; Vieweger. C.  $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , New layer compounds capable of anion exchange and intracrystallines welling. *Angew Chem. Int. Ed. Eng*. 1977, 16, 265.
43. Zumreoglu-Karan, B.; Ay, A. N. Layered double hydroxides multifunctional nanomaterials. *Chemical Papers*. 2012, 66(1), 1–10.
44. Sharma, S.K.; Parikh, P.A.; Jasra, R.V. Reconstructed Mg/Al hydrotalcite as a solid base catalyst for synthesis of jasminaldehyde. *Applied Catalysis A: General*. 2010, 386, 34–42.
45. Debecker, D. P.; Gaigneaux, E. M; Busca, G. Exploring, tuning, and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis. *Chem. Eur. J*. 2009, 15, 3920–3935.
46. Sels, B.F.; De Vos, D.E.; Jacobs, P.A. Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions. *Catalysis Rev*. 2001, 43, 443-488.
47. Basile, F.; Vaccari, A. Layered double hydroxides: Present and future. Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2001, 285.

48. Kannan, S. Catalytic applications of hydrotalcite-like materials and their derived forms. *Catal. Surv. Asia*. 2006, 10, 117-137.
49. Takagaki, A.; Iwatani, K.; Nishimura, S.; Ebitani, K. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dialkyl carbonates using hydrotalcite as a reusable heterogeneous base catalyst. *Green Chem.* 2010, 12, 578-581.
50. Schwarz, J. A. Method for preparation catalytic materials. *Chem. Rev.* 1995, 95, 477 - 510.
51. Reichle, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid States Ionics*. 1986, 22, 135 -141.
52. Pfeiffer, H. Thermokinetic study of the rehydration process of a calcined MgAl-layered double hydroxide. *Langmuir*. 2010, 26(6), 4074 – 4079.
53. Sánchez Valente, J.; Lima E.; Toledo-Antonio J.A.; Cortes-Jacome M.A.; Lartundo-Rojas L.; Montiel R.; Prince J. Comprehending the thermal decomposition and reconstruction process of sol-gel MgAl layered double hydroxides. *J. Phys. Chem.* 2010, 114, 2089 – 2099.
54. Choudary, B. M.; Lakshmi Kantam, M.; Venkat Reddy, C.; Rao, K.K.; Figueras F. Henry reactions catalyzed by modified Mg-Al hydrotalcite: an efficient reusable solid base for selective synthesis of  $\beta$ -nitroalkanol. *Green Chemistry*. 1999, 1, 187-189.
55. Furniss, B. S. Tatchell, Vogel's textbook of practical Organic Chemistry. Longman Scientific and Technical. 1989.
56. Bedford, C.; Nielsen, A. New synthetic to gem-dinitroalkanes and derivatives. *J. Org. Chem.* 1978, 43, 2460-2463.
57. Rives, V. Characterization of layered double hydroxides and their decomposition products. *Materials Chemistry and Physics*. 2002, 75, 19-25.
58. Chmielarz, L. Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems. *Thermochimica Acta*. 2003, 395, 225-236.
59. He, J. Preparation of layered double hydroxides. *Spring-Verlag*. 2006, 119, 89 – 119.
60. Wiyantoko, B. Synthesis and characterization of hydrotalcite at different Mg/Al molar ratios. *Procedia Chemistry*. 2015, 17, 21 – 26.
61. Harris, D. C. Análisis Químico Cuantitativo. Reverté. 2012.

62. Rouessac, F. Análisis Químico. Métodos y técnicas instrumentales modernas. España. Mc. Graw Hill. 2003.
63. Skoog, Douglas A. Principios de Análisis Instrumental. Mc. Graw Hill. 2001.
64. Ramón García, M. L. Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México. 2007.
65. Sorrivás de Lozano, V. Principios y práctica de la Microscopia Electrónica. México. E-book. 2014.
66. Webb, P. Analytical Methods in Fine Particle Technology. USA. Micromeritics. 1997.
67. Morcillo, J. Espectroscopia Infrarroja. Secretaria General de la OEA. 1974.
68. Skoog, D.; West, D.; Holler, F.; Crouch, S. Fundamentos de Química Analítica. Thomson, 2002.
69. Morales Infante, J. Contribución de las microondas en la Química verde, su descripción y aportación en procesos ambientales benignos. ESIA-IPN. México. 2010.
70. Soto Portas, M. L. Síntesis de catalizadores a partir de compuestos tipo hidrotalcita. Tesis de Maestría, UAM-Azc. México. 1998.
71. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound>